

УДК 541(64+127):539.199

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВОГО ЗВЕНА РАСТУЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА СКОРОСТЬ РАСХОДОВАНИЯ МОНОМЕРОВ В РЕАКЦИИ СОМЕТАТЕЗИСА

© 1994 г. В. А. Ефимов

Ярославский политехнический институт
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 26.10.93 г.

Установлены необходимые условия изменения скорости расходования мономера M_1 в реакции сополимеризации по сравнению с реакцией гомополимеризации по механизму метатезиса. Показано, что увеличение скорости расходования M_1 при переходе от гомо- к сополимеризации возможно только в том случае, если звено мономера, вошедшего в полимерную цепь в предыдущем акте внедрения, оказывает влияние на процесс образования нового звена полимерной цепи не только на стадии координации мономера, но и на стадиях внутримолекулярных реакций перераспределения двойных связей и декоординации вновь образовавшегося звена цепи.

Несмотря на то что основные вопросы, связанные с механизмом реакции метатезиса олефинов, по-видимому, можно считать выясненными [1 - 3], появление сообщений Паттона и Маккарти [4, 5] вызывает несомненный интерес с точки зрения возможности выявления тонких особенностей механизма реакции. Исследование кинетики полимеризации и сополимеризации ряда циклоолефинов под действием катализатора $WCl_6/Sn(Me)_4$ позволило установить [4, 5], что скорость расходования циклоолефинов в присутствии данной катализитической системы характеризуется нулевым порядком по мономеру, а введение в полимеризационную систему второго мономера M_2 может снижать скорость расходования M_1 , увеличивать ее или оставлять без изменения.

В основу теоретических построений авторов работ [4, 5], направленных на объяснение причин наблюдаемых явлений, положено утверждение, что кинетический контроль процесса осуществляется на стадии внедрения циклоолефинов в комплекс металл-карбенолефин. Однако это утверждение находится в противоречии с экспериментальными данными самих же авторов, поскольку в работе однозначно показано, что скорость расходования циклоолефинов в реакциях полимеризации и сополимеризации, инициируемых данным катализатором, не зависит от концентрации мономера.

Тем не менее обнаружение эффекта взаимного влияния сомономеров на скорость их расходования в реакции полимеризации с раскрытием цикла, несомненно, является фактом, позволяю-

щим с новых позиций подойти к изучению механизма реакции метатезиса.

Цель настоящей работы – определение необходимых условий реализации указанных эффектов с точки зрения формальной кинетики.

Можно считать установленным фактом [3], что процесс полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла протекает в соответствии со схемой I, где P – полимерная цепь, 0 – вакантное координационное место активного центра W.

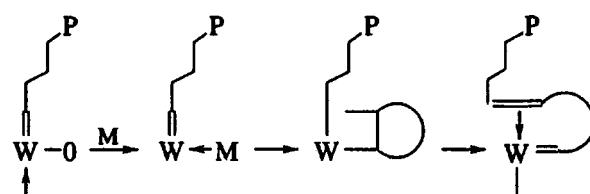
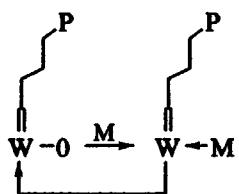


Схема I

В случае нулевого порядка скорости реакции по мономеру лимитирующей стадией процесса может быть любой шаг каталитического цикла, за исключением стадии координации мономера. При этом с формальной точки зрения не имеет значения, происходит ли координация мономера на вакантном месте переходного металла [5, 6], или при вытеснении последней двойной связи полимерной цепи [7]. В силу этого каталитический цикл (схема I) может быть представлен в виде двух независимых частей: реакции координации двойной связи мономера на активном центре и суммарной реакции, приводящей к образованию комплекса, на котором возможна координация

мономера (примем, что это карбеновый комплекс, имеющий вакантное место)



Представление суммы мономолекулярных реакций в виде одной реакции вполне оправдано при любом порядке скорости по мономеру, поскольку при использовании принятых в работах [4, 5] методов исследования они кинетически неразличимы.

Кинетическая схема сометатезиса циклоолефинов с учетом выше принятых упрощений для гомополимеризации может быть представлена в следующем виде:

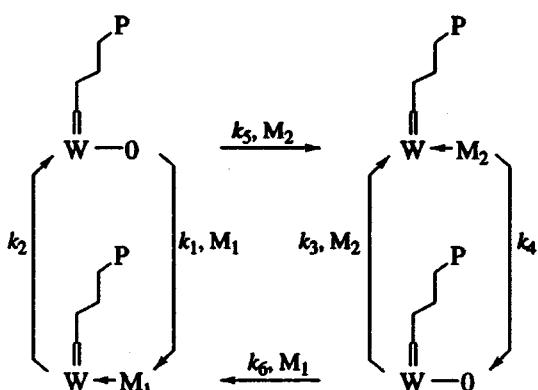


Схема II

Анализ кинетической схемы II приводит к следующим выражениям для скоростей расходования M_1 в реакциях гомополимеризации (уравнение (1)) и сометатезиса (уравнение (2)) и расходования M_2 в реакции сометатезиса (уравнение (3)).

$$\left(-\frac{d[M_1]}{dt} \right)_{\text{гомо}} = \frac{k_2 k_1 [M_1]}{k_1 [M_1] + k_2} [I]_0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d[M_1]}{dt} \right)_\infty &= \left[\left(1 + \frac{k_5 [M_2]}{k_1 [M_1]} \right) [I]_0 \right] \times \\ &\times \left[\frac{k_1 [M_1] + k_2}{k_2 k_1 [M_1]} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{k_3 [M_2] + k_4}{k_4 k_6 [M_1]} \right) \frac{k_5 [M_2]}{k_1 [M_1]} \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d[M_2]}{dt} \right)_\infty &= \left[\left(1 + \frac{k_3 [M_2]}{k_6 [M_1]} \right) \frac{k_5 M_2}{k_1 M_1} [I]_0 \right] \times \\ &\times \left[\frac{k_1 [M_1] + k_2}{k_2 k_1 [M_1]} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{k_3 [M_2] + k_4}{k_4 k_6 [M_1]} \right) \frac{k_5 [M_2]}{k_1 [M_1]} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $[I]_0$ — суммарная концентрация активных центров.

Частное от деления уравнения (3) на (2) представляет собой уравнение мгновенного состава сополимера, выражение для которого после преобразований принимает вид уравнения Майо-Льюиса

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}, \quad (4)$$

где $r_1 = k_1/k_5$, $r_2 = k_3/k_6$.

В отличие от классических констант сополимеризации r_1 и r_2 представляют собой соотношения констант гомо- и перекрестной координации мономеров на каждом типе активных центров. Это указывает на то, что состав сополимера зависит только от относительных способностей мономеров к координации и их концентраций и не зависит от скоростей внутримолекулярных реакций.

Выразим влияние M_2 на скорость расходования M_1 через константу $k_{\text{ор}}$, определяемую как отношение скоростей расходования M_1 при со- и гомополимеризации [4, 5]. Для этого разделим уравнение (2) на уравнение (1) и после преобразования получим

$$\begin{aligned} k_{\text{ор}} &= 1 + \frac{k_5 [M_2]}{k_1 [M_1]} \times \\ &\times \left[1 + \left[1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_2 (k_3 [M_2] + k_4)}{k_4 k_6 [M_1]} \right] \frac{k_5 [M_2]}{k_1 [M_1] + k_2} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, в соответствии с кинетической схемой II влияние M_2 на скорость расходования M_1 в общем случае зависит от концентраций мономеров, их относительных способностей к координации на активном центре и от относительных способностей координированных олефинов проходить цепочку реакций перераспределения двойных связей, а также от декоординации вновь образовавшихся мономерных звеньев полимерной цепи. Следовательно, анализ кинетических закономерностей рассматриваемого процесса не может быть выполнен только с привлечением констант r_1 и r_2 , поскольку скорость расходования мономера является функцией констант скоростей всех элементарных актов реакции.

Анализ уравнения (5) свидетельствует о том, что в общем случае введение в полимеризационную систему второго мономера может привести как к снижению скорости расходования M_1 при

$$\left[1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_2(k_3[M_2] + k_4)}{k_4k_6[M_1]} \right] \frac{k_1[M_1]}{k_1[M_1] + k_2} > 1,$$

так и к ее увеличению при

$$\left[1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_2(k_3[M_2] + k_4)}{k_4k_6[M_1]} \right] \frac{k_1[M_1]}{k_1[M_1] + k_2} < 1.$$

Легко показать, что в присутствии катализитических систем, применение которых обуславливает нулевой порядок скоростей расходования мономеров в реакции гомополимеризации, выполняются неравенства

$$k_1[M_1] \gg k_2, \quad k_3[M_2] \gg k_4.$$

В этих условиях выражение для $k_{\text{от}}$ принимает вид

$$k_{\text{от}} = \left[1 + \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1]} \right] \times \left[1 + \left(1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_2k_3[M_2]}{k_4k_6[M_1]} \right) \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1]} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что при любых значениях k_2/k_4 , k_5/k_1 и k_3/k_6 в условиях [4, 5], когда $[M_2] \approx [M_1]$, $k_{\text{от}}$ всегда меньше единицы. Следовательно, схема II неадекватно описывает реальный процесс сометатезиса циклических олефинов.

Сополимеризацию можно рассматривать как процесс, протекающий на активных центрах, испытывающих определенное влияние со стороны последнего звена полимерной цепи. Механизм реакции, описываемый схемой II, подразумевает существование такого влияния только на стадии координации мономера — скорость координации M_1 (M_2) зависит от того, какой тип мономера был внедрен в полимерную цепь в предыдущем акте.

С формальной точки зрения вполне допустимо предположить, что последнее звено полимерной цепи может оказывать влияние на скорость процесса не только на стадии координации мономера, но и на стадии образования из него нового звена полимерной цепи (схема III), где P_1 и P_2 — полимерные цепи, последнее звено которых образовано M_1 или M_2 соответственно.

Выражение для $k_{\text{от}}$ можно представить в виде

$$k_{\text{от}} = \left[1 + \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1]} \right] \times \left[1 + \left(\frac{k_2}{k_8} + \frac{k_2}{k_7} + \frac{k_2(k_3[M_2] + k_4)}{k_4k_6[M_1]} \right) \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1] + k_2} \right]^{-1}.$$

При условии нулевого порядка скоростей расходования M_1 и M_2 в реакциях гомополимеризации получаем следующее выражение для $k_{\text{от}}$:

$$k_{\text{от}} = \left[1 + \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1]} \right] \times \left[1 + \left(\frac{k_2}{k_8} + \frac{k_2}{k_7} + \frac{k_2k_3[M_2]}{k_4k_6[M_1]} \right) \frac{k_5[M_2]}{k_1[M_1]} \right]^{-1}.$$

Совершенно очевидно, что в этом случае областью определения $k_{\text{от}}$ является интервал $0 < k_{\text{от}} < (1 + k_5[M_2]/k_1[M_1])$, причем при $(k_2/k_8 + k_2/k_7 + k_2k_3[M_2]/k_4k_6[M_1]) < 1$, $k_{\text{от}}$ всегда больше единицы.

Следовательно, необходимым условием увеличения скорости расходования циклоолефинов в реакции сополимеризации по сравнению с реакцией гомополимеризации является реализация влияния последнего звена полимерной цепи на скорость элементарных актов реакции как на стадии координации мономера, так и на стадиях образования металлоциклогексанового интермедиата, перераспределения двойных связей и декоординации вновь образовавшегося звена полимерной цепи.

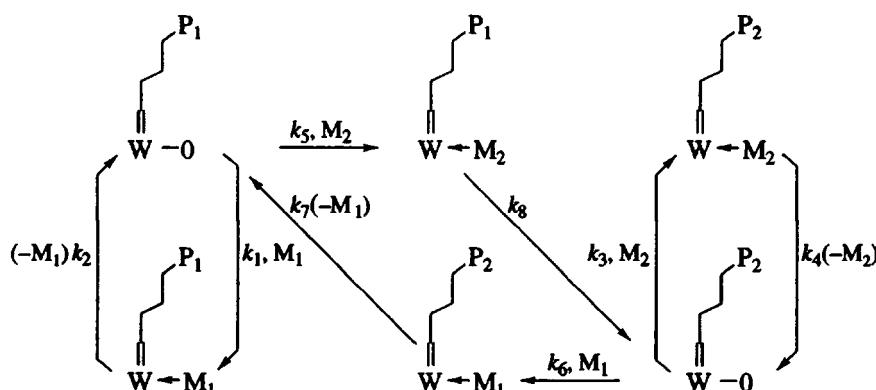


Схема III

Состав сополимера, образующегося в соответствии с кинетической схемой III, не зависит от порядка скорости реакции по мономеру и описывается, как и в предыдущем случае, уравнением (4), что позволяет использовать для экспериментального определения соотношения констант k_1/k_5 и k_3/k_6 любой из традиционных методов определения r_1 и r_2 . В том случае, если значения r_1 и r_2 известны, могут быть определены константы скоростей других элементарных реакций.

Для реакций, характеризующихся нулевым порядком скорости по мономеру, значения $(k_2/k_8 + k_2/k_7)$ и k_2/k_4 определяются из зависимости

$$Y = \left(\frac{k_2}{k_8} + \frac{k_2}{k_7} \right) + \frac{k_2}{k_4} X,$$

где

$$Y = \frac{r_1 [M_1]_0 + [M_2]_0}{k_{\text{ор}} [M_2]_0} - \frac{r_1 [M_1]_0}{[M_2]_0}, \quad X = \frac{r_2 [M_2]_0}{[M_1]_0}.$$

Исследование кинетических закономерностей гомополимеризации M_1 и M_2 позволяет определить константы k_2 и k_4 и рассчитать значение суммы $(1/k_8 + 1/k_7)$.

В том случае, если в присутствии используемой катализитической системы реализуется процесс, характеризующийся первым порядком по мономеру, из данных кинетических исследований гомополимеризации M_1 и M_2 могут быть опре-

делены константы k_1 и k_3 . При условии, что r'_1 и r'_2 найдены из экспериментальных результатов исследования состава сополимера на ранних стадиях процесса, на основании зависимости, представленной в виде уравнения

$$Y = \frac{k_1}{k_6} + \left(\frac{k_1}{k_8} + \frac{k_1}{k_7} \right) [M_1]_0, \quad (7)$$

возможно определение значений суммы $(1/k_7 + 1/k_8)$ и k_1/k_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Маковецкий К.Л. Полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1977. Т. 9. С. 129.
- Grubbs R.N. // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed by Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W. Oxford: Pergamon, 1982. V. 8. P. 499.
- Ivin K.J. Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
- Patton P.A., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2939.
- Patton P.A., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 778.
- Ho Hui Thoi, Ivin K.J., Rooney J.J. // J. Molec. Catal. 1985. V. 15. P. 245.
- Ho Hui Thoi, Reddy B.S.R., Rooney J.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1982. V. 78. Pt. 11. P. 3307.

Effect of Terminal Unit of Growing Polymer Chain on the Consumption Rate of Monomers in Cometathesis

V. A. Efimov

Yaroslavl' Polytechnical Institute, Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia

Abstract – Necessary conditions to change the rate of consumption of monomer M_1 in metathesis copolymerization as compared to that in metathesis homopolymerization were established. The increase in the rate of consumption of monomer M_1 when going from homo- to copolymerization was possible only in the case when a penultimate unit affected the formation of a new unit of the polymer chain not only at the stage of monomer coordination but also at the stages of intramolecular reactions of disproportionation of double bonds and decoordination of a newly formed chain unit.