

УДК 541.64:542.952

ПРИЧИНЫ *транс*-РЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА¹

© 1998 г. Ю. Б. Монаков, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Л. В. Спирихин, Р. Х. Мударисова

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 12.01.98 г.
Принята в печать 11.02.98 г.

Квантово-химическими методами исследовано геометрическое и электронное строение модельных промежуточных металлоклобутановых комплексов, возникающих в ходе метатезисной полимеризации норборнена. Найдено, что при полимеризации норборнена под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержание *транс*-звеньев в полимере определяется не только энергетической предпочтительностью образования *транс*-структур промежуточного металлоклобутанового комплекса, но и соотношением скоростей присоединения мономера к металлокарбену и перехода металлокарбена из неравновесного (образующегося сразу после раскрытия металлоклобутанового комплекса) в равновесное геометрическое строение (отвечающее минимуму полной энергии).

При метатезисной полимеризации норборнена, происходящей с раскрытием цикла, могут образовываться разнообразные полимеры, отличающиеся микроструктурой и способностью к кристаллизации [1–3]. Наибольший интерес вызывает аморфный полинорборнен с высоким содержанием *транс*-звеньев, получаемый под действием RuCl_3 и применяемый для изготовления резин, обладающих уникальными вибро- и звукогасящими характеристиками [2]. В работах [4–6] изучены особенности *транс*-полимеризации и сополимеризации норборнена под действием катализатора $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, однако вопрос о причинах преимущественного формирования *транс*-звеньев под действием рутениевых катализаторов не рассмотрен. Исходя из общих соображений, некоторые исследователи полагают, что *транс*-специфичность связана со стерическими затруднениями, возникающими в ходе взаимодействия мономеров с металлокарбеновыми комплексами [7], другие предполагают, что все дело в различной реакционной способности металлокарбеновых комплексов, образующихся после *транс*- или *цик*-присоединения мономера [8].

С целью выяснения причин *транс*-регулирующей способности каталитической системы $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нами было проведено квантово-химическое исследование особенностей строения модельного металлокарбенового комплекса и

промежуточных металлоклобутановых комплексов, возникающих в ходе метатезисной полимеризации норборнена.

Поиск оптимального геометрического строения металлокомплексов, отвечающего минимуму полной энергии, проводили по программе, реализующей метод атом-атомного потенциала в параметризации программы MM+ с использованием стандартных параметров, а соответствующие расчеты электронного строения осуществляли расширенным методом Хюккеля [9], который положительно зарекомендовал себя при анализе электронного строения достаточно большого количества металлокомплексов (см., например, работу [10]).

В качестве наиболее простого модельного металлокарбенового комплекса было выбрано соединение $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_8-\text{CH}_3$, которое включает в себя последнее и предпоследнее звено растущей полимерной цепи.

Расчеты этого металлокарбенового комплекса показали, что минимуму полной энергии отвечает плоская структура карбеновой связи. Барьер вращения вокруг двойной связи $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}...$ составляет 78.1 кДж/моль. Заряд на атоме Ru равен +1.82, заряд на карбеновом атоме углерода составляет –0.32. Электронная заселенность связи Ru=C равна 0.237. Картина электронного строения качественно хорошо согласуется с данными, полученными для других металлокарбенов [11]. Длина двойной связи Ru=C равна 1.92 Å, длина связи Ru–Cl

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32595).

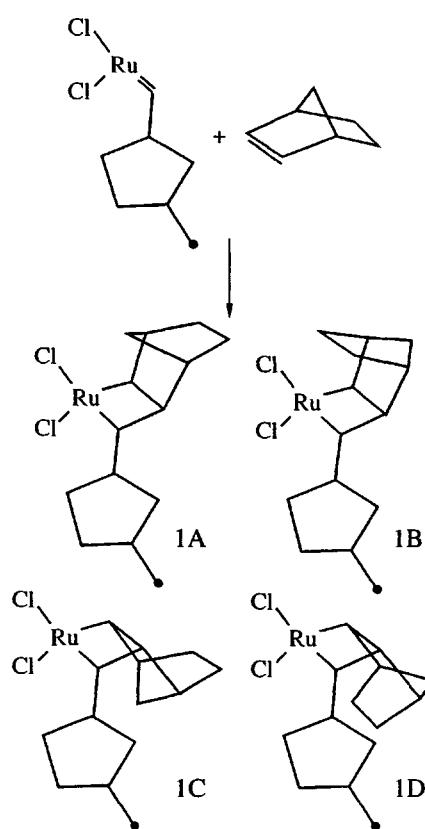


Рис. 1. Схематичное изображение возможных промежуточных металлоцикlobутановых комплексов при полимеризации норборнена под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1A и 1B – транс-металлоциклы, 1C и 1D – цис-металлоциклы.

составляет 2.30 Å, что близко к экспериментально определенной длине этих связей (в комплексе $\text{RuCl}_2 (=CH-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ длина связи $\text{Ru}=\text{C}$ 1.84 Å, $\text{Ru}-\text{Cl}$ составляет 2.40 Å [12]; в комплексе $[\text{RuCl}(=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}i\text{-Pr}_3)_2][\text{BF}_4]$ длина связи $\text{Ru}=\text{C}$ 1.87 Å [13]).

При полимеризации норборнена теоретически могут образовываться четыре структуры металлоцикlobутанового комплекса, которые изображены на рис. 1. Комплексы 1A и 1C образуются при экзо-атаке атома рутения на двойную связь норборнена, а комплексы 1B и 1D при эндо-атаке. При стереорегулировании, комплексы 1A и 1B приводят к формированию в цепи транс-звеньев, поэтому их удобно называть транс-металлоциклами. Комpleксы 1C и 1D будем обозначать как цис-металлоциклы. Расчеты показали, что структуры комплексов 1B и 1D энергетически невыгодны (по величине полной электронной энергии) по сравнению со структурами 1A и 1C. Значения полной энергии (за точку отсчета выбрана энергия комплекса 1A) составляют 0.0, 42.6, 24.2 и 68.5 кДж/моль для комплексов 1A, 1B, 1C и 1D соответственно. Следовательно, наиболее веро-

ятно, что после присоединения норборнена к металлокарбеновой связи образуются структуры комплексов типа 1A или 1C. В свою очередь транс-металлоцикл 1A энергетически более выгоден, чем цис-металлоцикл 1C, на 24.2 кДж/моль, хотя по электронному строению комплексы 1A и 1C отличаются незначительно. Так, изменение электронного заряда на Ru и электронной плотности на связях $\text{Ru}=\text{C}$ составляет менее -0.01 и $+0.01$, при переходе от транс- к цис-металлоцикли (от 1A к 1C).

В соответствии с энергетическим преимуществом рутениевого транс-металлоцикла следовало бы ожидать всегда преимущественного образования транс-звеньев в полинорборнене. Однако в реальности содержание транс-звеньев зависит от условий полимеризации и определяется не только температурой, но и природой растворителя [1]. Кроме того, для других катализитических систем, например для ReCl_5 и WCl_6 , отмечается еще и зависимость содержания транс-звеньев от начальной концентрации норборнена [1, 8]. Все это наводит на мысль, что кроме энергетических факторов существуют, по всей видимости, и кинетические причины, влияющие на микроструктуру образующегося полинорборнена.

В связи с этим нами были рассмотрены различные пути раскрытия металлоцикlobутанового комплекса. Найдено, что наименее энергетически затратным (т.е. имеющим более низкий барьер) способом раскрытия является одновременное вращение связей $\text{Ru}-\text{Cl}^1$ и $\text{Ru}-\text{Cl}^2$ вокруг связи $\text{Ru}-\text{C}^1$ (рис. 2). Полученные данные приведены в таблице. Мы полагаем, что с такого движения, возможно, и начинается разрыв металлоцикlobутанового кольца.

Наиболее интересно то, что вращение связей $\text{Ru}-\text{Cl}^1$ и $\text{Ru}-\text{Cl}^2$ вокруг связи $\text{Ru}-\text{C}^1$ по часовой стрелке (как это показано на рис. 2) энергетически предпочтительнее, чем вращение против часовой стрелки, так как в последнем случае возникают стерические затруднения вследствие взаимодействия атома Cl^2 с циклопентановым кольцом. Вследствие этого при начале распада обоих комплексов (как 1A, так и 1C), вакантное место у атома Ru, образующееся при разрыве связи $\text{Ru}-\text{C}^2$, будет находиться ниже плоскости первоначального металлоцикла (рис. 3).

Важным моментом является то, что после раскрытия образуются металлокарбеновые комплексы, в которых двойная связь последнего полимерного звена остается скординированной на атоме рутения (рис. 4, комплексы 4B, 4C). Такая структура комплекса является неравновесной, поскольку отвечает локальному минимуму полной энергии. Глобальному минимуму полной энергии соответствует структура, в которой двойная связь последнего

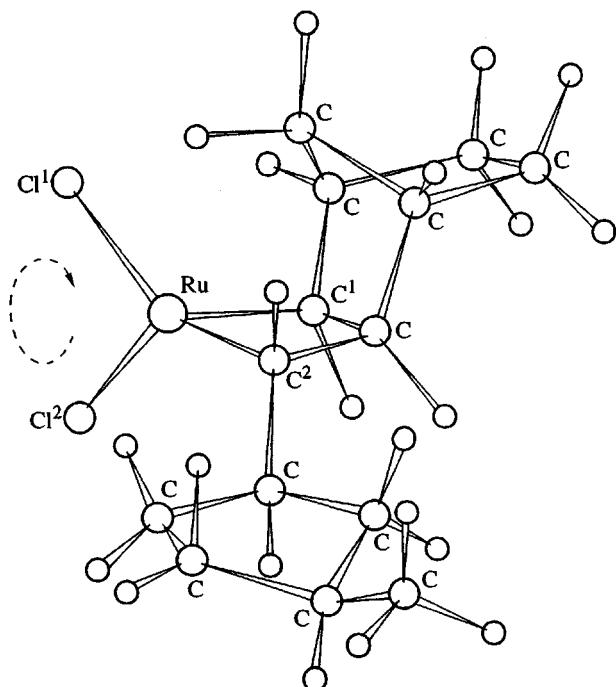


Рис. 2. Энергетически предпочтительное вращение связей Ru—Cl¹ и Ru—Cl² вокруг связи Ru—C¹ в комплексе 1А.

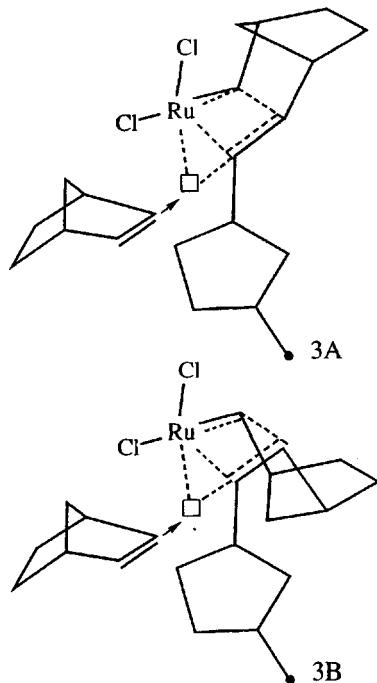


Рис. 3. Формирование *транс*- (3А) и *цис*-звена (3В) при координации молекулы норборнена на вакантное место.

звена значительно удалена от атома Ru и координации не происходит (комплекс 4D). Энергетический выигрыш при переходе в глобальный минимум составляет 37.7 кДж/моль, а величина барьера ~12.6 кДж/моль. Это означает, что переход из неравновесного в равновесное состояние заторможен и в принципе следующая молекула норборнена может взаимодействовать как с неравновесной, так и равновесной структурой металлокарбена. Следует отметить, что данный результат подтверждает предположение, сделанное в работе [14] о том, что устойчивая структура металлоцикlobутанового комплекса не сразу формируется в реакции мономеров с металлокарбеновым комплексом и что соответственно не сразу после раскрытия металлоцикла образуется равновесная структура металлокарбенового комплекса. В этой связи рассмотрим более подробно, к каким эффектам может привести взаимодействие норборнена с равновесной и неравновесной структурой металлокарбенового комплекса.

Координация норборнена на вакантное место происходит гораздо быстрее, чем переход металлокарбенового комплекса в равновесное состояние

Под быстрой координацией подразумевается, что мономер начинает взаимодействовать с ме-

таллокарбеном, когда комплекс находится в состояниях 4В или 4С (рис. 4). В этом случае координация норборнена на возникающее вакантное место может происходить (в силу стерических затруднений) только так, как показано на рис. 3,

Электронные энергии и электронные заселенности связи металлоцикlobутанового комплекса при разных углах поворота связей Ru—Cl¹ и Ru—Cl² вокруг связи Ru—C¹ (рис. 2)

Угол вращения, град	Направление вращения	E, кДж/моль	Заселенность связи Ru—C ²
30	По часовой стрелке	203.0	0.212
20		54.4	0.223
10		9.1	0.230
0	—	0	0.233
-10	Против часовой стрелки	7.9	0.229
-20		29.1	0.220
-30		66.2	0.203

Примечание. За точку отсчета принята полная электронная энергия наиболее выгодного комплекса.

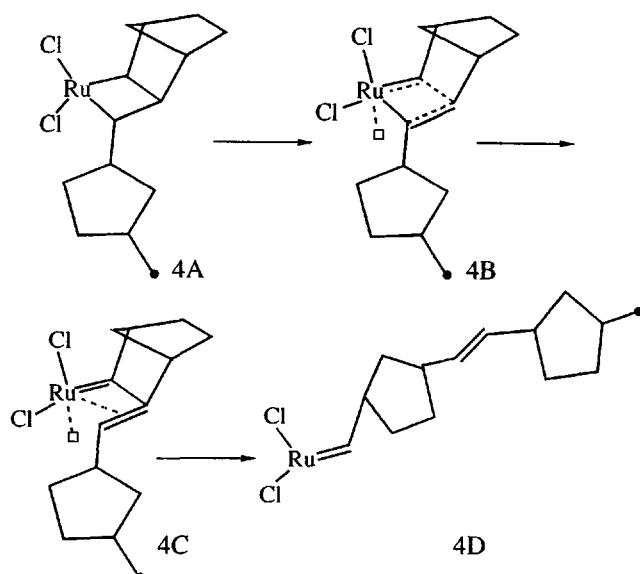


Рис. 4. Схематичное изображение реакции метатезисной полимеризации норборнена: 4A – металлокиклобутановый комплекс, 4B – начало раскрытия металлокиклобутанового комплекса, 4C – первоначальное строение металлокарбено-вого комплекса, 4D – конечное (после раскрытия) строение металлокарбенового комплекса, квадрат – вакантное место.

что будет приводить к *транс*-присоединению к *транс*-металлокиклу 3А и *цис*-присоединению к *цис*-металлокиклу 3В. Результатом этого может быть структура полинорборнена, содержащая последовательные блоки из *транс*- или *цис*-звеньев.

Релаксация металлокарбенового комплекса в равновесное положение происходит быстрее, чем координация норборнена

В этом предельном случае норборнен взаимодействует с металлокарбеном, который имеет геометрическое строение 4D (рис. 4). Никаких стericических затруднений для взаимодействия не возникает, и норборнен присоединяется наиболее энергетически выгодным путем, формируя *транс*-металлокикл, из которого в дальнейшем образуются *транс*-звенья. В таком пределе содержание *цис*-звеньев должно быть минимальным и блочность должна отсутствовать.

Регулировать время между двумя последовательными присоединениями молекул норборнена к металлокарбену можно изменением начальной концентрации мономера. Тогда при уменьшении концентрации мономера следовало бы ожидать увеличения содержания *транс*-звеньев в полимере, а при повышении концентрации – роста доли *цис*-звеньев и появления блочности. Проведенные

эксперименты подтвердили это предположение и показали, что при концентрациях 4–5 моль/л содержание *транс*-звеньев в полимере составляет ~80%, а при уменьшении концентрации мономера до 0,1 моль/л увеличивается до 99,5%.

Таким образом, можно полагать, что при полимеризации норборнена под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержание *транс*-звеньев в полимере определяется не только энергетической предпочтительностью образования *транс*-структуры промежуточного металлокиклобутанового комплекса, но и соотношением скоростей присоединения мономера к металлокарбену и перехода металлокарбена из неравновесного (образующегося сразу после раскрытия металлокиклобутанового комплекса) в равновесное геометрическое строение (отвечающее минимуму полной энергии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J. Olefin Metathesis*. London: Acad. Press, 1983.
2. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
3. *Ohm R.F., Vial T.M. // J. Elastom. Plast.* 1978. V. 10. № 2. P. 150.
4. *Tanielian C., Kiennemann A., Osparicus T. // Can. J. Chem.* 1980. V. 58. P. 2813.
5. Монаков Ю.Б., Дороговец Т.Э., Мударисова Р.Х., Хайруллина Р.М., Свирский С.Э., Фархиева И.Т. // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 5. С. 70.
6. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Мударисова Р.Х., Уразбаев В.Н., Яхина Э.З. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1438.
7. *Ivin K.J., Laverty D.T., O'Donnell J.H., Rooney J.J., Stewart C.D. // Makromol. Chem.* 1979. Т. 180. № 8. 1989.
8. *Thoi H.H., Reddy B.S.R., Rooney J.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1982. V. 78. P. 3307.
9. Хлесков В.Н. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 3.
10. *Genin H.S., Lawler K.A., Hoffmann R., Herrmann W.A., Fisher R.W., Scherer W. // J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 11. P. 3244.
11. Багатурьянц А.А. Квантовая химия металлокомплексного катализа. М.: ВИНИТИ, 1985. Т. 14.
12. *Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 1. P. 100.
13. *Esteruelas M.A., Lahoz F.J., Onate E., Oro L.A., Zierer B. // Organometallics.* 1994. V. 13. P. 4258.
14. *Bazan G.C., Khosravi E., Schrock R.R., Feast W.J., Gibson V.C., O'Regan M.B., Thomas J.K., Davis W.M. // J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 23. P. 8378.

The Reasons for the *trans* Regulating Ability of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Catalytic System in Norbornene Polymerization

Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev,
L. V. Spirikhin, and R. Kh. Mudarisova

Institute of Organic Chemistry, Ufa Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—The geometric and electronic structures of the model intermediate metallacyclobutane complexes produced in the metathesis polymerization of norbornene were studied by quantum-chemical methods. It was established that, in the polymerization of norbornene with the $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ catalytic system, the *trans*-unit content in the polymer is determined not only by the energy preference for the formation of *trans* intermediate metallacyclobutane complex, but also by the ratio between the rates of monomer addition to a metal-carbene and by a transition of the metal-carbene from the nonequilibrium geometric structure (formed immediately upon opening of metallacyclobutane complex) to an equilibrium one (corresponding to the minimum total energy).