

УДК 541.64:542.952

РОЛЬ СТРУКТУРЫ МОНОМЕРА В МЕХАНИЗМЕ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА¹

© 1999 г. Ю. Б. Монаков, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Э. З. Яхина

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

Поступила в редакцию 11.01.99 г.
Принята в печать 22.04.99 г.

Показано, что при метатезисной полимеризации производных норборнена под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, после раскрытия металлациков образуются “закрытые” структуры металлокарбеновых комплексов, в которых двойная связь последнего полимерного звена остается скоординированной на атоме Ru. Кинетическая схема реакции роста, учитывающая возможность взаимодействия мономеров как с “закрытой”, так и с “открытой” структурой металлокарбенов, позволяет описать экспериментальную зависимость отношения скоростей образования *цис*- и *транс*-звеньев в полимерах от начальной концентрации мономеров. Влияние строения мономеров на содержание *транс*-звеньев в полимере обусловлено изменениями величин полной энергии *цис*- и *транс*-структур металлациков и энергетического барьера для перехода *цис*- и *транс*-металлокарбенов из “закрытой” в “открытую” структуру, а также стерическими затруднениями при взаимодействии мономеров с “закрытыми” структурами металлокарбеновых комплексов.

При полимеризации норборнена с раскрытием цикла под действием ряда катализитических систем (WCl_6 , $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$, $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$, IrCl_3 [1–3], $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4]) наблюдается понижение содержания *транс*-звеньев в полимере при увеличении начальной концентрации мономера. Также известно, что содержание *транс*-звеньев в полимере падает при переходе к оксапроизводным норборнена [5]. Механизм такой зависимости до конца не ясен и включает различные гипотезы, которые трудно проверить экспериментально. Одним из способов решения подобного рода задач является сочетание экспериментальных исследований с квантово-химическим изучением строения предполагаемых комплексов и особенностей их взаимодействия с мономерами.

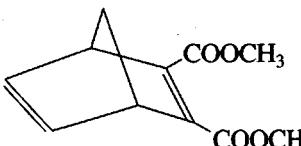
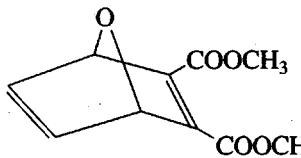
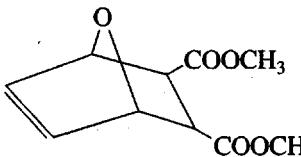
В этой связи целью работы было экспериментальное исследование зависимости содержания *транс*-звеньев в полимере от начальной концентрации мономера (таблица) при полимеризации норборнена (I) и трех его производных: диметилового

эфира бицикло[2.2.1]гепт-2,5-диен-2,3-дикарбоновой кислоты (II), диметилового эфира 7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2,5-диен-2,3-дикарбоновой кислоты (III) и диметилового эфира 7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (IV). Другой целью было проведение квантово-химического изучения возможных структурных преобразований промежуточных комплексов, образующихся в ходе реакции роста при полимеризации этих мономеров с раскрытием цикла (так называемая метатезисная полимеризация) под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также анализ полученных зависимостей с целью выяснения роли структуры мономера в механизме формирования микроструктуры полимеров.

Оптимизацию геометрического строения металлокомплексов проводили по программе, реализующей метод атом-атомного потенциала в параметризации MM^+ с использованием стандартных параметров, а расчеты электронного строения осуществляли по программе PMX [6]. Полимеризацию проводили до 10–15%-ной конверсии при различной начальной концентрации мономеров (0.1–4.85 моль/л). Микроструктуру полимеров определяли методом ЯМР ^{13}C . В качестве мо-

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

Содержание *транс*-звеньев в полимерах, энергетические характеристики комплексов и значения отношений констант скоростей k_6/k_8 , k_1/k_3 , $(k_7/k_2)(k_5/k_4)$ при полимеризации производных норборнена под действием $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Мономер	Содержание <i>транс</i> -звеньев*, %		ΔE_1	ΔE_2	k_6/k_8	k_1/k_3	$(k_7/k_2) \times (k_5/k_4)$
	максимальное	минимальное	кДж/моль				
	(I) 98	76	15.1	5.0	29.1	1.25	0.015
	(II) 96	81	14.7	5.2	15.1	1.4	0.025
	(III) 77	74	9.3	1.2	1.7	1.6	0.32
	(IV) 71	67	10.2	1.3	1.9	1.5	0.40

Примечание. ΔE_1 – различие в энергии образования *транс*- и *цис*-металлациклов; ΔE_2 – различие в энергии перехода (величина барьера) из “закрытых” структур в “открытые” для *цис*- и *транс*-металлокарбеновых комплексов.

* Максимальное и минимальное содержания *транс*-звеньев в полимерах при высоких ($[M] = 4.85$ моль/л) и низких ($[M] = 0.05$ моль/л) начальных концентрациях мономера.

делей активных центров, ведущих полимеризацию (т.е. металлокарбеновых комплексов), были выбраны соединения $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$, где R – концевое звено растущей полимерной цепи.

Полученные экспериментальные зависимости содержания *транс*-звеньев в полимерах от начальной концентрации мономеров представлены на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для норборнена. Как видно, наибольшие изменения в содержании *транс*-звеньев в полимере наблюдаются (при изменении начальной концентрации мономеров) для мономеров I и II; для оксанорборненов III и IV изменения в содержании *транс*-звеньев не превышают 3–4%.

Квантово-химические исследования показали, что наиболее энергетически выгодными (по величине полной энергии) являются металлациклогексановые комплексы, образующиеся при экзо-присоединении мономеров к карбеновой связи $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$. Строение *цис*- и *транс*-комплексов показано на рис. 2 на примере металлациклов, об-

разующихся при полимеризации мономера II. Следует отметить, что для оксанорборнена получаются меньшие различия в энергиях *цис*- и *транс*-структур металлациклов (таблица). Последнее обусловлено тем, что в случае оксанорборнена в *цис*-структуре металлацикла не возникает стерических затруднений для свободного вращения циклопентанового кольца предпоследнего звена полимерной цепи вокруг одинарной связи C^6-C^7 . Вследствие этого кольцо располагается в наиболее энергетически выгодном положении, которое характеризуется торсионным углом $\theta = 53^\circ$ (отчет идет от “*цис*”-конформации атомов $\text{C}^5-\text{C}^6-\text{C}^7-\text{C}^8$, рис. 2б). Для незамещенных мономеров подобное вращение затруднено, и угол $\theta = -73^\circ$; при этом атомы водорода метиленовых групп двух соседних циклопентановых колец расположены достаточно близко; расстояние между H^1 и H^2 равно 2.14 Å.

После раскрытия металлациклов образуются “закрытые” металлокарбеновые комплексы, в которых двойная связь последнего полимерного

звена остается скоординированной на атоме Ru (рис. 3а). Для сравнения были также рассчитаны модельные комплексы $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$. Анализ показал, что оба комплекса имеют очень близкое геометрическое и электронное строение. Так, расстояние до двойной связи составляет 2.4 Å, электронная заселенность координационной σ-связи, образующейся при взаимодействии связывающей π-орбитали двойной связи с вакантной d_{σ} -орбиталью рутения, составляет ~0.11. Подобные характеристики координационной связи наблюдаются для комплексов рутения со стиролом [7], циклоокта-1,5-диеном [8], а также норборнадиеном [9].

Особенностью строения "закрытого" металлокарбонового комплекса $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ является некомпланарное строение: угол $\alpha = 99^\circ$ и $\beta = 102^\circ$ (рис. 3а). Равновесная структура металлокарбена компланарна, и эти углы составляют 90° (рис. 3б). О наличии деформации свидетельствуют и значения углов $\text{C}^3\text{C}^2\text{C}^{10}(\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^{11})$ и $\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$, равные соответственно 103° и 100° , которые в равновесном состоянии (рис. 3б) составляют 107° и 110° , а также значения углов $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3$ и $\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^5$, равные 113° и 115° (в равновесном состоянии 108° и 109°). Как показали расчеты, энергетический выигрыш при снятии деформации и переходе $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ в компланарную структуру превышает энергию комплексообразования атома рутения с двойной связью последнего звена полимерной цепи, вследствие чего комплекс переходит в "открытую" структуру, в которой двойная связь последнего звена значительно удалена от атома Ru (рис. 3б). Энергетический выигрыш составляет, например, 32 кДж/моль для мономера II, а величина барьера 16 кДж/моль для транс-структур исходного металлацикла и 21 кДж/моль для цис-структур. Данные для остальных мономеров приведены в таблице. Наличие барьера означает, что переход металлокарбоновых комплексов из "закрытой" в "открытую" структуру заторможен, и следующая молекула мономера может в принципе взаимодействовать с любой из них. Следует отметить, что для цис- и транс-комплексов, образующихся при полимеризации оксaproизводных норборнена III и IV, наблюдается меньшее различие в энергетических барьерах для перехода из "закрытой" в "открытую" структуру (таблица). Также особенностью строения "открытой" структуры для мономеров I и IV является то, что в цикlopентановом кольце из плоскости выходит атом C^4 , а не атом C^3 (для I) или O (для IV), как в структуре металлацикла или в структуре "закрытого" комплекса. Последнее обусловлено тем, что при таком строении заместители кольца расположены максимально далеко.

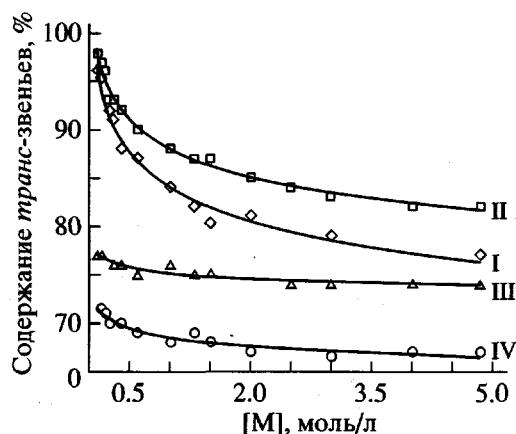
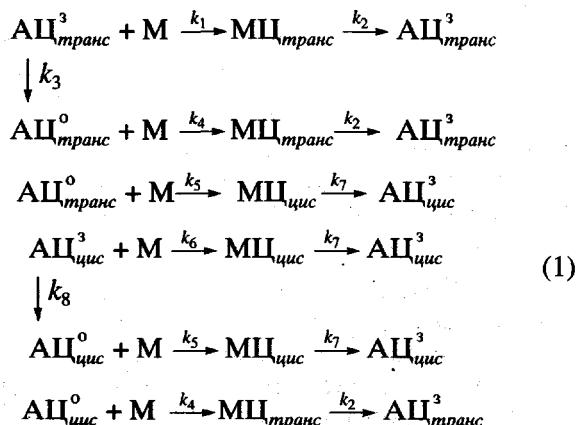


Рис. 1. Зависимость содержания транс-звеньев в полимере от концентрации мономера. Условия полимеризации: $c_{\text{кат}} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, изопропиловый спирт, $T = 60^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам мономеров в таблице.

друг от друга, что приводит к дополнительному понижению величины полной энергии комплекса.

Расчет моделей комплексов (металлокарбен + мономер) показал, что (как и в случае норборнена) при взаимодействии мономеров с "закрытыми" структурами металлокарбенов в силу стерических затруднений возможно только транс-присоединение к транс-металлацикулу и цис-присоединение к цис-металлацикулу [4]. Результатом этого может быть структура полимера, содержащая последовательные блоки из транс- и цис-звеньев. При взаимодействии с "открытыми" структурами металлокарбенов никаких стерических затруднений не возникает, и мономеры присоединяются в соответствии с термодинамической предпочтительностью.

С учетом полученных результатов квантовохимических исследований реакцию роста при метатезисной полимеризации изученных мономеров под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно представить в следующем виде:



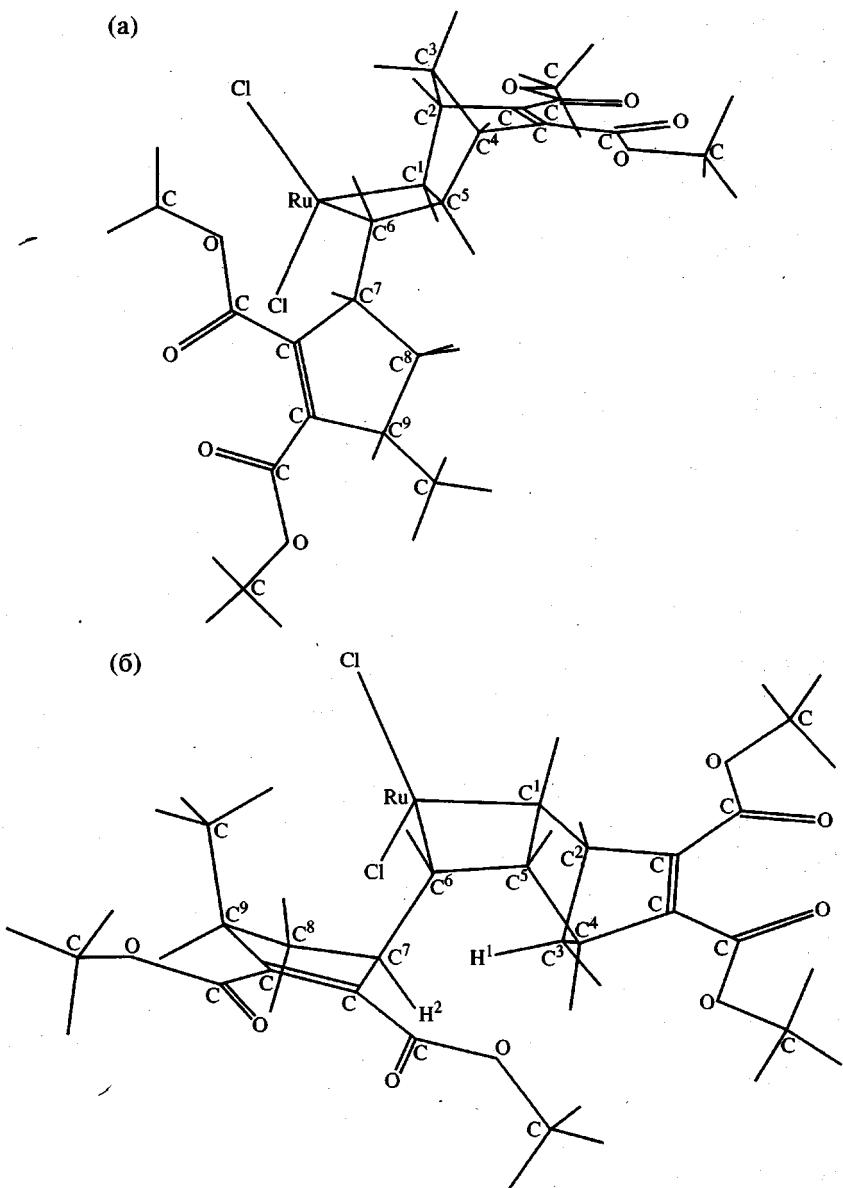


Рис. 2. транс-Структура металлациклобутанового комплекса при полимеризации мономера II (а) и соответствующая цис-структура металлациклобутанового комплекса (б). Атомы Н не обозначены.

Здесь: $\text{АЦ}^3_{\text{цис}} (\text{АЦ}^0_{\text{цис}})$ – “закрытая” (“открытая”) структура металлокарбена, образующаяся после раскрытия промежуточного цис-металлацикла; $\text{АЦ}^3_{\text{транс}} (\text{АЦ}^3_{\text{транс}})$ – “закрытая” (“открытая”) структура металлокарбена, образующаяся после раскрытия транс-металлацикла; $\text{МЦ}_{\text{транс}} (\text{МЦ}_{\text{цис}})$ – промежуточный транс-(цис)-металлацикл (“металлациклобутановый комплекс”).

В схеме (I) сделаны два приближения: предположено, что структура предпоследнего звена не влияет на реакционную способность металлациклов (т.е. на скорость их раскрытия); учитывая, что по электронному строению карбеновая связь

$\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ практически не отличается для цис- и транс-металлациклов, и принимая во внимание, что при взаимодействии мономеров с “открытыми” структурами никаких стерических затруднений не возникает, предположено, что “открытые” структуры металлокарбенов, образующиеся после раскрытия цис- и транс-металлациклов, обладают примерно равной реакционной способностью.

Решая в стационарном приближении систему кинетических уравнений, описывающих эту схему, можно получить выражение для отношения скоростей образования цис- и транс-звеньев в по-

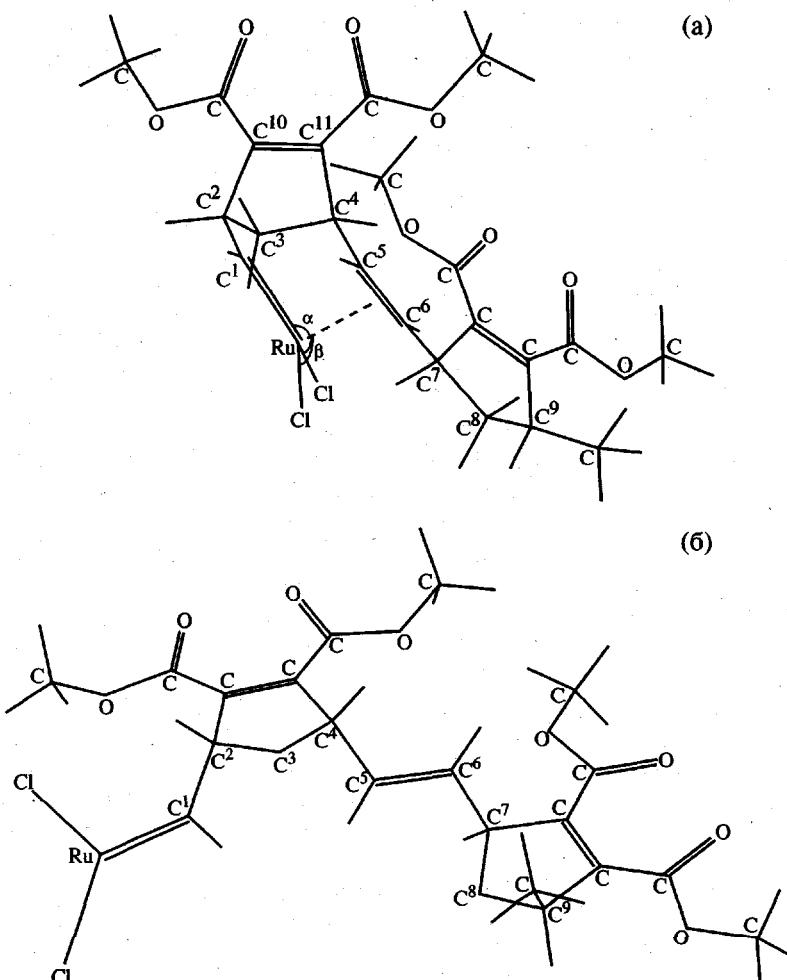


Рис. 3. “Закрытая” структура металлокарбенового комплекса мономера II, когда двойная связь скоординирована на атоме Ru (а) и конечная “открытая” структура металлокарбенового комплекса (б). Атомы Н не обозначены.

линиорборнене в зависимости от текущей концентрации [M]

$$\frac{v_{\text{цис}}}{v_{\text{транс}}} = \frac{(k_7/k_2)(k_5/k_4)}{\times \{1 + k_6[M]/k_8\}/\{1 + k_1[M]/k_3\}} \quad (2)$$

Важно отметить, что полученное соотношение (2) допускает три вида зависимости $v_{\text{цис}}/v_{\text{транс}}$ от концентрации мономера.

1. $k_6/k_8 \sim k_1/k_3$. В этом случае содержание цис-(транс)-звеньев не будет зависеть от концентрации мономера и будет постоянным.

2. $k_6/k_8 > k_1/k_3$. При этом по мере уменьшения концентрации мономера доля цис-звеньев будет уменьшаться, а доля транс-звеньев – увеличиваться.

3. $k_6/k_8 < k_1/k_3$. В этой ситуации по мере уменьшения концентрации мономера будет возрастать

доля цис-звеньев, а доля транс-звеньев – уменьшаться.

Обработка результатов методом нелинейной регрессии показало, что экспериментальные точки хорошо описываются зависимостью вида (1) (рис. 1), что подтверждает справедливость предложенной кинетической схемы реакции роста.

Соотношение k_5/k_4 характеризует относительную скорость образования транс- и цис-металлациклов при взаимодействии мономеров с транс-металлокарбеновыми комплексами (схема (1)). Поскольку образование транс-металлациклов для всех мономеров энергетически выгоднее (таблица), можно предположить, что всегда $k_4 > k_5$ и, следовательно, $k_5/k_4 < 1$. Соотношение k_7/k_2 характеризует относительную скорость раскрытия цис- и транс-металлациклов. Поскольку барьер для цис-комплексов при переходе из “закрытой” в “открытую” структуру выше, чем для транс-ком-

плексов, можно предположить, что $k_7 < k_2$ и $k_7/k_2 < 1$. Вследствие этого для всех мономеров $(k_7/k_2)(k_5/k_4) < 1$ (таблица). То, что для мономеров III и IV значения $(k_7/k_2)(k_5/k_4)$ на порядок выше, связано с понижением различия в величинах ΔE_1 и ΔE_2 для оксапроизводных норборнена (таблица).

Константы скорости k_3 и k_8 характеризуют процесс самопроизвольного мономолекулярного перехода металлокарбенов из "закрытых" в "открытые" структуры. С другой стороны, при взаимодействии мономеров с "закрытой" структурой металлокарбена последний, очевидно, также переходит в "открытую" структуру, поскольку двойная связь мономеров вытесняет из координационной сферы атома Ru двойную связь последнего звена растущей полимерной цепи. Следовательно, бимолекулярные константы скорости k_1 и k_6 в определенной степени отражают влияние атакующего мономера на эффективность перехода металлокарбенов из "закрытой" структуры в "открытую". Так как соотношение k_1/k_3 не очень сильно отличается от значений k_6/k_8 для оксапроизводных норборнена, можно полагать, что эти мономеры примерно одинаково активируют переходы из "закрытой" в "открытую" структуры как *цис*-, так и *транс*-металлокарбенов.

Для мономеров I и II различие величин k_1/k_3 и k_6/k_8 более значимо (таблица). Взаимодействие с указанными мономерами существенно активирует переход только *цис*-металлокарбенового комплекса. Последнее согласуется с данными квантово-химических расчетов о том, что "закрытая" структура для *цис*-металлокарбенов мономеров I и II устойчивее "закрытой" структуры *транс*-металлокарбена (величина барьера для перехода больше на 5 кДж/моль). В этой связи константа скорости мономолекулярного превращения *цис*-металлокарбена k_8 мала по сравнению с константой мономолекулярного превращения *транс*-металлокарбена k_3 , а взаимодействие *цис*-металлокарбена с норборненом делает переход более эффективным по сравнению с мономолекулярным переходом.

При переходе от норборнена I к мономеру II энергетические характеристики комплексов почти не изменяются (таблица). Не изменяется и отношение констант k_1/k_3 , однако величина k_6/k_8 уменьшается в ~2 раза. Последнее, по всей видимости, обусловлено возрастанием стерических затруднений (из-за наличия заместителей у двойной связи) для мономера II, которое в первую очередь сказывается при взаимодействии с "закрытой" структурой *цис*-металлокарбена. В результате этого понижается величина k_6 и, как следствие, уменьшается соотношение k_6/k_8 .

Важно также отметить, что величина максимального содержания *транс*-звеньев в полимерах изменяется симбатно с величиной различия в энергии образования *транс*- и *цис*-металлациклов ΔE_1 . Чем больше величина ΔE_1 , тем больше величина максимального содержания *транс*-звеньев в полимере (таблица).

Таким образом, при метатезисной полимеризации производных норборнена под действием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, после раскрытия металлациклов образуются "закрытые" структуры металлокарбено-вых комплексов, в которых двойная связь последнего полимерного звена остается скординированной на атоме Ru. Кинетическая схема реакции роста, учитывающая возможность взаимодействия мономеров как с "закрытой", так и с "открытой" структурой металлокарбенов, позволяет описать экспериментальную зависимость отношения скоростей образования *цис*- и *транс*-звеньев в полимерах от начальной концентрации мономеров.

Влияние строения мономеров на содержание *транс*-звеньев в полимере обусловлено действием трех факторов: влиянием на величину полной энергии *цис*- и *транс*-структур металлациклов (промежуточных металлацикlobутановых комплексов); изменением величины энергетического барьера для перехода *цис*- и *транс*-металлокарбенов из "закрытой" в "открытую" структуру; изменением стерических затруднений при взаимодействии мономеров с "закрытыми" структурами металлокарбеновых комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thoi H.H., Reddy B.S., Rooney J.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 3307.
2. Ivin K.L. Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
3. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
4. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Мударисова Р.Х., Яхина Э.З. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 730.
5. Bazan G.C., Oskam J.H., Cho H.-N., Park L.X., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 18. P. 6899.
6. Хлесков В.Н. // Журн. структур. химии. 1981. № 22. С. 3.
7. Carrendo M.A., Chaudret B.N., Cole-Hamilton D.J., Skapski A.C., Wilkinson G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978. № 11. P. 463.
8. Sohn Y.S., Schlueter A.W., Hendrickson D.N., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 2. P. 301.
9. Bergbreiter D.E., Bursten B.E., Bursten M.S., Cotton F.A. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 205. № 3. P. 407.

A Role of the Monomer Structure in the Mechanism of Stereoregulation in the Metathesis Polymerization of Norbornene Derivatives

Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, and E. Z. Yakhina

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

Abstract—It was shown that, in the metathesis polymerization of norbornene derivatives catalyzed by the RuCl₃H₂O system, the ring opening of metallacycles leads to formation of the closed metal–carbene complexes in which the double bond of the terminal monomer unit remains coordinated to the Ru atom. The kinetic scheme of the chain propagation reaction that takes into account the reaction of the monomers with both the closed and open metal–carbene complexes makes it possible to describe the experimental dependence of the ratio between the rates of formation of *cis* and *trans* units in the polymers of norbornene derivatives on the initial concentration of the monomers. The effect of the monomer structure on the content of *trans* units in the polymers is explained by a change in the total energy of *cis* and *trans* metallacycles and in the energy barrier to transition of *cis* and *trans* metal carbene from the closed to the open structure and by the steric hindrances that appear in the interaction of the monomers with the closed metal–carbene complexes.