

УДК 541.64:542.952.546.96

## СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕАКЦИИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 28.07.98 г.  
Принята в печать 12.11.98 г.

Предложена структурно-кинетическая схема реакции роста цепи при метатезисной полимеризации норборнена под действием  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , учитываяющая возможность взаимодействия мономера как с “закрытой”, так и с “открытой” структурой металлокарбенов. Схема позволяет описать экспериментальную зависимость отношения скоростей образования *цис*- и *транс*-звеньев в полинорборнене от начальной концентрации мономера. Показано, что мономер значительно активирует переход *цис*-металлокарбена из “закрытой” в “открытую” структуру.

Известно, что при метатезисной полимеризации норборнена, происходящей с раскрытием цикла, содержание *транс*-звеньев в полимере зависит как от природы используемого переходного металла, так и от текущей концентрации мономера [1–4]. Последнее указывает на то, что помимо термодинамического фактора, в механизме формирования *транс*-звеньев значительную роль играет кинетический фактор. Был предложен ряд схем, предполагающих возможность различной реакционной способности металлокарбеновых комплексов, образующихся после раскрытия *цис*- или *транс*-металлациклов [1–3]. Хотя на качественном уровне эти схемы позволяют объяснить наблюдаемые закономерности в формировании микроструктуры полинорборнена, экспериментальные доказательства используемых в них предположений о строении промежуточных комплексов отсутствуют и количественный анализ этих схем не проводился.

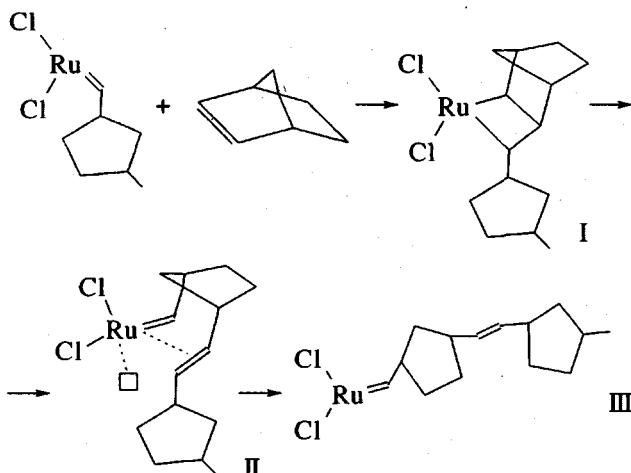
Цель настоящей работы – исследование структурно-кинетической схемы и определение факторов, влияющих на константы скорости элементарных стадий реакции роста при метатезисной полимеризации норборнена под действием  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Полимеризацию проводили до конверсии 10–15%, скорость определяли по наклону конвер-

сионной кривой, а текущую концентрацию мономера  $[M]$  выбирались равной средней  $[M] = ([M_0] + [M_{\text{кон}}])/2$ , где  $[M_0]$  – начальная, а  $[M_{\text{кон}}]$  – конечная концентрации мономера.

Микроструктуру полинорборнена определяли методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  по методике [5].

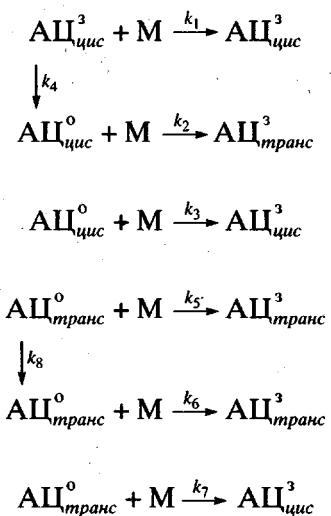
В соответствии с результатами квантово-химических исследований [4], показывающих, что после раскрытия промежуточных металлациклогубитовых комплексов (металлациклов) первоначально образуется “закрытая” структура металлокарбена, переходящая затем в “открытую” структуру. Ниже приведена схема образования *транс*-звена при реакции метатезисной полимеризации норборнена.



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

Здесь I – металлациклогубановый комплекс, II – первоначальная “закрытая” структура металлокарбенового комплекса, когда двойная связь координирована на атоме Ru, III – конечная “открытая” структура металлокарбенового комплекса; вакантное место при атоме Ru показано в виде квадрата.

Реакцию роста при метатезисной полимеризации норборнена под действием  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно представить в упрощенном виде



Здесь  $\text{AlC}^3_{\text{цис}}$  ( $\text{AlC}^0_{\text{цис}}$ ) и  $\text{AlC}^3_{\text{транс}}$  ( $\text{AlC}^0_{\text{транс}}$ ) – “закрытая” (“открытая”) структура металлокарбена, образующаяся после раскрытия промежуточного цис- и транс-металлацикла, M – мономер (норборнен). В данной схеме учтено также, что при взаимодействии норборнена с “закрытыми” структурами металлокарбенов в силу стерических затруднений возможно только транс-присоединение к транс-металлациклу и цис-присоединение к цис-металлациклу [4].

Предложенная схема описывается кинетическими уравнениями

$$d[\text{AlC}^3_{\text{цис}}]/dt = -k_4[\text{AlC}^3_{\text{цис}}] + k_3[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}] + k_7[\text{AlC}^0_{\text{транс}}][\text{M}] \quad (1)$$

$$d[\text{AlC}^3_{\text{транс}}]/dt = -k_8[\text{AlC}^3_{\text{транс}}] + k_2[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}] + k_6[\text{AlC}^0_{\text{транс}}][\text{M}] \quad (2)$$

$$d[\text{AlC}^0_{\text{цис}}]/dt = k_4[\text{AlC}^3_{\text{цис}}] - k_2[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}] - k_3[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}] \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 & [\text{AlC}^3_{\text{цис}}] + [\text{AlC}^0_{\text{цис}}] + [\text{AlC}^3_{\text{транс}}] + \\ & + [\text{AlC}^0_{\text{транс}}] = [\text{AlC}].
 \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь в квадратных скобках указаны концентрации металлокарбенов различного строения,  $[\text{AlC}]$  – полная концентрация металлокарбенов,  $t$  – время полимеризации.

При этом скорость образования цис-  $v_{\text{цис}}$  и транс-звеньев  $v_{\text{транс}}$  определяется выражениями

$$\begin{aligned}
 v_{\text{цис}} &= d[\text{цис}]/dt = k_1[\text{AlC}^3_{\text{цис}}][\text{M}] + \\ &+ k_2[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}] + k_3[\text{AlC}^0_{\text{цис}}][\text{M}]
 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 v_{\text{транс}} &= d[\text{транс}]/dt = k_5[\text{AlC}^3_{\text{транс}}][\text{M}] + \\ &+ k_6[\text{AlC}^0_{\text{транс}}][\text{M}] + k_7[\text{AlC}^0_{\text{транс}}][\text{M}]
 \end{aligned} \quad (6)$$

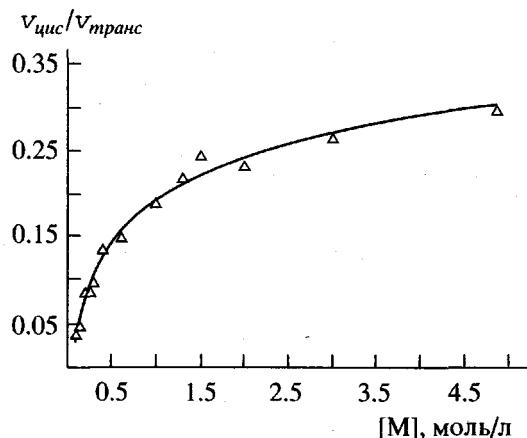
Здесь [цис] ([транс]) – концентрация цис- (транс-)звеньев в полинорборнене соответственно.

Численное решение системы уравнений (1)–(4) методом Рунге–Кутта [6] (при начальном условии, что все металлокарбеновые комплексы имеют транс-строение и находятся в “открытой” форме) показало, что равновесная (стационарная) концентрация транс- и цис-металлокарбенов, а также промежуточных металлациклогубановых комплексов достигается через  $\sim 10^2$  с после начала полимеризации. Это означает, что текущее равновесие достигается на порядок быстрее, чем происходит полимеризация (так 10–15%-ная конверсия происходит за 1–4 ч). В связи с этим систему уравнений (1)–(4) можно решить аналитически, используя стационарное приближение. В этом случае можно получить следующее выражение для отношения скоростей образования цис- и транс-звеньев в полинорборнене в зависимости от текущей концентрации мономера:

$$v_{\text{цис}}/v_{\text{транс}} = k(1 + k_1[\text{M}]/k_4)/(1 + k_5[\text{M}]/k_8), \quad (7)$$

где  $k = k_7(k_2 + k_3)/[k_2(k_6 + k_7)]$ .

Для проверки выражения (7) нами была определена микроструктура полинорборнена и отношение скоростей образования цис- и транс-звеньев при различных начальных концентрациях мономера (от 0.1 до 4.85 моль/л). Полученная зависимость показана на рис. 1. Как видно, экспериментальные точки хорошо описываются зависимостью вида (7), что подтверждает справедливость предложенной структурно-кинетической схемы реакции роста. Нелинейный регрессионный



Зависимость отношения скоростей образования *цис*- и *транс*-звеньев в полинорборнене от начальной концентрации мономера. Условия полимеризации:  $c_{кат} = 2.0 \times 10^3$  моль/л, изопропиловый спирт,  $T = 60^\circ\text{C}$ , продолжительность полимеризации 10 ч. Точки – экспериментальные значения, кривая – теоретический расчет.

анализ позволяет найти, что  $k_7(k_2 + k_3)/k_2 (k_6 + k_7) = 0.015$ ;  $k_1/k_4 = 29$  и  $k_5/k_8 = 1.3$ .

Как уже указывалось [4], при взаимодействии норборнена с “открытыми” структурами никаких стерических затруднений не возникает. Результаты квантово-химических исследований также показывают, что и по электронному строению химические связи, участвующие в реакции, практически не отличаются [4]. Поэтому можно предположить, что “открытые” структуры металлокарбенов, образующиеся после раскрытия *цис*- и *транс*-металлациклов, обладают равной реакционной способностью, т.е.  $k_2 \approx k_6$  и  $k_3 \approx k_7$ . Отсюда следует, что  $k_7/k_2 \approx 0.015$ , т.е. константа присоединения норборнена к “открытой” структуре металлокарбена с образованием энергетически выгодной структуры *транс*-металлацикла, почти в 70 раз выше константы присоединения норборнена с образованием *цис*-структур металлацикла, полная энергия которой выше на 24.2 кДж/моль, чем полная энергия *транс*-металлацикла.

Константы скорости  $k_4$  и  $k_8$  характеризуют процесс самопроизвольного мономолекулярного перехода металлокарбенов из “закрытых” в “открытые” структуры. С другой стороны, при взаимодействии норборнена с “закрытой” структурой металлокарбена, последний, очевидно, также переходит в “открытую” структуру, поскольку двойная связь норборнена вытесняет из координационной сферы атома Ru двойную связь последнего звена растущей полимерной цепи. Следовательно, биомолекулярные константы скоро-

сти  $k_1$  и  $k_5$  в определенной степени отражают влияние атакующего мономера на эффективность перехода металлокарбенов из “закрытой” в “открытую” структуру. В этом плане соотношение  $k_5/k_8$ , близкое к единице (1.3), означает, что константы скоростиmono- и бимолекулярного переходов *транс*-металлокарбена из “закрытой” структуры в “открытую” близки. Значение же соотношения  $k_1 : k_4 = 29$  означает, что взаимодействие с мономером значительно активирует переход *цис*-металлокарбена из “закрытой” в “открытую” структуру. Последнее согласуется с данными квантово-химических расчетов о том, что “закрытая” структура *цис*-металлокарбена устойчивее (энергия комплексообразования при координации двойной связи на атоме Ru больше на 5 кДж/моль), чем “закрытая” структура *транс*-металлокарбена. В этой связи, по-видимому, константа скорости мономолекулярного превращения *цис*-металлокарбена ( $k_4$ ) мала по сравнению с константой мономолекулярного превращения *транс*-металлокарбена ( $k_8$ ), а взаимодействие *цис*-металлокарбена с норборненом делает переход более эффективным по сравнению с мономолекулярным процессом.

Таким образом, полученные результаты показывают, что реакция роста при метатезисной полимеризации норборнена под действием  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  включает в себя (помимо общепринятой стадии образования промежуточных металлациклов) стадию перехода металлокарбенов из “закрытой” структуры (в которой двойная связь последнего звена полимерной цепи остается скоординированной на атоме Ru) в “открытую”, в которой координация отсутствует и которая отвечает глобальному минимуму полной энергии.

Структурно-кинетическая схема реакции роста, учитывающая возможность взаимодействия норборнена как с “закрытой”, так и с “открытой” структурой металлокарбенов, позволяет описать экспериментальную зависимость отношения скоростей образования *цис*- и *транс*-звеньев в полинорборнене от концентрации мономера. Константа присоединения норборнена к “открытой” структуре металлокарбена с образованием *транс*-металлацикла почти в 70 раз выше константы присоединения норборнена, при котором образуется структура *цис*-металлацикла. Показано, что мономер значительно активирует переход *цис*-металлокарбена из “закрытой” в “открытую” структуру и слабо влияет на соответствующий переход *транс*-металлокарбена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Laverty D.T., O'Donnell J.H., Rooney J.J., Stewart C.D.* // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 8. S. 1989.
2. *Ivin K.J.* 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., Спирин Л.В., Мударисова Р.Х.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1233.
5. *Ivin K.J., Laverty D.T., Rooney J.J.* // Makromol. Chem. 1997. B. 178. № 5. S. 1545.
6. *Джонсон К.* Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.

## Structural-Kinetic Scheme of a Chain Propagation Reaction in the Metathesis Polymerization of Norbornene under the Action of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, R. Kh. Mudarisova, and E. Z. Yakhina**

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

**Abstract**—A structural-kinetic scheme was suggested for the chain propagation reaction in the metathesis polymerization of norbornene catalyzed by an  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  system that takes into account the reaction of the monomer with both closed and open metal-carbene complexes. The proposed scheme makes it possible to describe the experimental dependence of the ratio between the rates of formation of *cis*- and *trans*-units in poly(norbornene) on the initial concentration of the monomer. It was shown that the monomer significantly activates the transition of the *cis* metal-carbene species from a closed to an open form.