

УДК 541.64:544.47

КИНЕТИКА МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5,6-ДИ(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1.]ГЕПТ-2-ЕНОВ НА ОРИГИНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА ХОВЕЙДЫ–ГРАББСА II

© 2013 г. Р. В. Аширов¹, Д. И. Земляков¹, А. А. Ляпков², С. А. Киселев^{1,*}

¹ООО “НИОСТ”, Томск

²ФБГОУ ВПО “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”

*E-mail: ksa@niost.ru

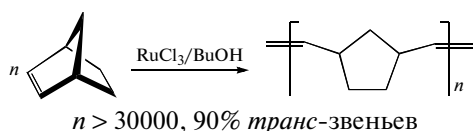
Поступила в редакцию 05.10.2012 г.

Методом ЯМР ¹H изучена кинетика метатезисной полимеризации трех изомерных 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды–Граббса II. Для всех эфиров на основании экспериментальных данных рассчитаны энергии активации процесса метатезисной полимеризации и константы скорости гомополимеризации. Показано, что константа скорости полимеризации диметилового эфира эндиковой кислоты (*эндо,эндо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена) почти на два порядка ниже, чем в реакции *экзо,экзо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена. Приведены некоторые параметры микроструктуры формирующихся полимеров.

DOI: 10.7868/S0453881113040011

В настоящее время реакции метатезиса под действием рутениевых катализаторов Граббса находят все более широкое применение в области химии высокомолекулярных соединений [1–3]. Наиболее привлекательным для синтеза полимеров является подход, основанный на метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization, или ROMP), который позволяет получать высокомолекулярные соединения, обладающие специфическими структурой и свойствами. Процессы метатезисной полимеризации циклооктена, норборнена, дициклопентадиена и получение сополимеров на их основе уже реализованы в промышленном масштабе [4].

Первым коммерческим продуктом на основе ROMP был полинорборнен компании “CdF-Chimie”, разработанный во Франции в 1976 г. и появившийся на рынках США и Японии в 1978 г. под торговым названием Norsorex®:



В настоящее время обладателем лицензии на технологию производства полинорборнена является японская компания “Nippon Zeon Co”, получаемый эластомер используется для сбора разлитой нефти в качестве виброизолятора, а также (в виде совулканизатов с другими каучуками) при производстве морозостойких резин [5]. Мощ-

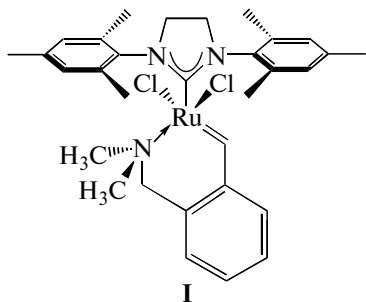
ность производства составляет 5 тыс. т в год. В 1990 г. компания “Zeon Chemicals L.P.” освоила получение гидрированных полинорборненов (торговая марка Zeonex®) с годовым производством 6 тыс. т [6].

Продукт метатезисной полимеризации циклооктена под торговой маркой Vestenamer® с 1980 г. производит компания “Degussa-Huls AG”. Процесс осуществляют в гексане под действием катализатора на основе WCl₆. Основное практическое применение этот продукт находит в качестве присадки для битумов в дорожном строительстве [5], мощность производства – 12 тыс. т в год.

Получаемый в процессе ROMP полимер на основе дициклопентадиена (ДЦПД) представляет собой жесткий, негнущийся реактопласт, обладающий высокой ударной вязкостью. Коммерческий метод получения формованных изделий из полидициклопентадиена, основанный на RIM-технологии (Reaction Injection Molding – реакционно-инжекционное формование), был разработан компанией “BFGoodrich Co”, продукт выпускается под торговой маркой Telene®. Одновременно компания “Hercules Inc” предложила свой продукт под маркой Metton® [5]. В настоящее время несколько фирм выводят на рынок поли-ДЦПД, получаемый с применением новых катализаторов на основе рутения: компания “Cymetech” под торговой маркой Prometa®, японская “Hitachi Chemical Co” (по лицензии “Cymetech”) – под торговой маркой Metathene® [4].

В упоминавшихся выше процессах чаще всего используют относительно простые катализаторы на основе вольфрама и молибдена, но открытие Граббсом рутениевых катализаторов метатезиса [7], устойчивых по отношению ко многим функциональным группам, инициировало проведение большой серии работ по синтезу ряда полимеров. Эти исследования являются перспективными и актуальными направлениями современной химии высокомолекулярных соединений [8–10].

Высокая активность катализаторов типа Граббса накладывает некоторые ограничения на возможность их использования, например, для полимеризации циклоолефинов в массе мономера, так как частицы катализатора при контакте с мономером покрываются слоем образующегося полимера. Формирование при этом микрокапсул препятствует растворению катализатора и дальнейшему протеканию процесса. Чтобы решить эту проблему, катализатор вносят в реакционную массу в виде раствора в инертном растворителе или проводят весь процесс в растворе, а это требует дополнительных затрат на выделение продукта и очистку возвратного растворителя. Возможным способом решения проблемы является создание латентных катализаторов, активность которых в полной мере проявляется при каком-либо химическом или физическом воздействии [11–13]. Один из карбеновых комплексов рутения (I) с термически управляемой активностью



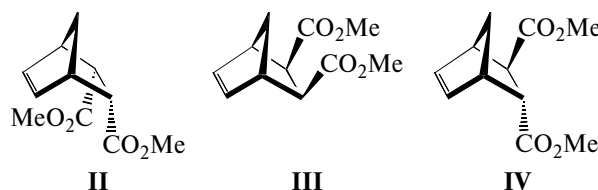
был разработан специалистами ООО “Объединенный центр исследований и разработок” (Москва) по заказу ОАО “СИБУР Холдинг” [14]. В дальнейшем работа по его модификации была продолжена в ООО “НИОСТ” (Томск) [15].

В качестве мономеров метатезисной полимеризации с раскрытием цикла широко применяют производные норборнена [16, 17]. В промышленных объемах легко доступными мономерами для получения полимеров методом ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, исходным сырьем для синтеза которых служат малеиновый ангидрид или эфиры малеиновой кислоты и ДЦПД, являющийся побочным продуктом процесса парового пиролиза в нефтехимии [18, 19].

Доступность и дешевизна 2,3-дикарбометокси-5-норборненов, с одной стороны, и термически управляемая активность комплекса I, позво-

ляющая получать полимер в массе мономера, с другой, определяют возможность промышленного производства полимеров на основе данного сырья и необходимость изучения кинетики этих процессов.

Существуют три пространственных изомера 2,3-дикарбометокси-5-норборнена: *эндо,эндо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнен (диметилвый эфир эндиковой кислоты) (II), *экзо,экзо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнен (III) и *экзо,эндо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнен (IV):



Последний может существовать в виде двух оптических изомеров.

Скорость полимеризации выбранных эфиров в значительной степени зависит от их строения. Так, можно ожидать, что константа скорости полимеризации *эндо,эндо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена вследствие возникновения стерических затруднений при взаимодействии с катализатором окажется наименьшей. Исследовать кинетику метатезисной полимеризации замещенных норборненов необходимо не только для выявления зависимости скорости реакции от пространственного строения мономеров и выбора самого активного из них, но и для получения исходных данных, которые требуются при проведении расчета оптимальных условий реализации процесса полимеризации в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры II, III и IV получали известным способом [20], используя в качестве исходных веществ ДЦПД и диметилфумарат (при синтезе IV). Эфиры II и III готовили взаимодействием соответствующих ангидридов с метанолом [21]. Чистота полученных мономеров, по данным хромато-масс-спектрометрии, составляла 97.5–99.0% (хроматограф Agilent 7890A (США), капиллярная колонка диаметром 0.25 мм (фаза 5% дифенил и 95% полидиметилсилоксан) и фирменные пламенно-ионизационный детектор, масс-спектрометрический детектор и автоматический пробоотборник для жидкостей). Температуры плавления мономеров II, III и IV, измеренные методом дифференциальной сканирующей колориметрии, составили 34.7, 51.8 и 33.5°C соответственно (прибор NETZSCH DSC 204F1 (Германия), алюминиевый тигель, атмосфера – He, скорость газового потока 50 мл/мин).

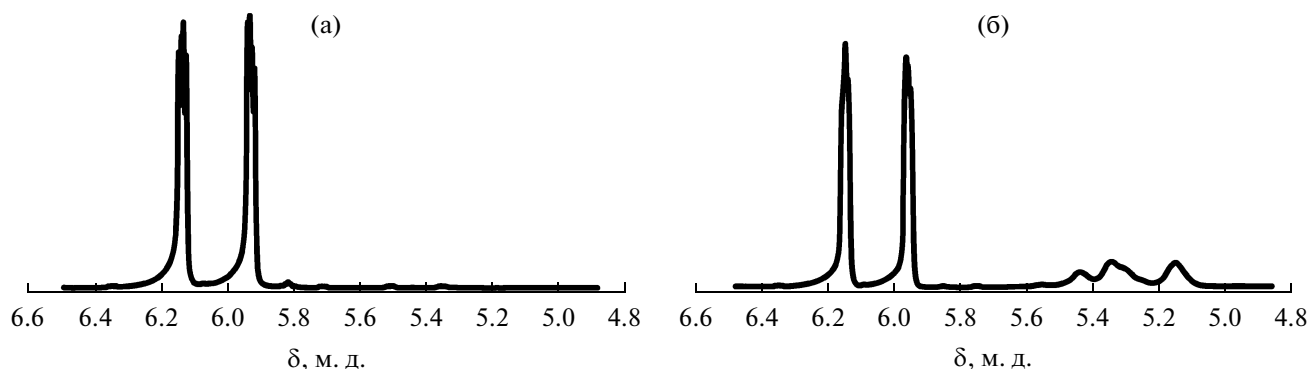


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^1H исходного раствора мономера **IV** в области резонанса протонов при двойной С=C-связи (а) и реакционной массы при конверсии около 30% (б) (раствор в CDCl_3 , соотношение мономер : катализатор = 3000 : 1, температура 30°C).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали в растворе CDCl_3 , полученные значения химических сдвигов (δ , м. д.) соответствуют литературным данным.

Спектр **II**: 1.31 (д. 1H, C^7H , $^2J = 8.6$ Гц), 1.46 (м. 1H, $\text{C}^7\text{H}\alpha$, $^3J = 1.84$ Гц, $^2J = 8.6$ Гц), 3.15 (м. 2H, C^1H , C^4H), 3.28 (д. 2H, C^2H , C^3H , $^3J = 1.7$ Гц, $^3J = 1.35$ Гц), 3.60 (с. 2H, C^9H_3 , C^{11}H_3), 6.25 (т. 2H, C^5H , C^6H).

Спектр **III**: 1.49 (м. 1H, $\text{C}^7\text{H}\alpha$, $^3J = 1.7$ Гц, $^2J = 9.3$ Гц), 2.10 (д. 1H, $\text{C}^7\text{H}\beta$, $^2J = 9.3$ Гц), 2.61 (д. 2H, C^2H , C^3H , $^3J = 1.9$ Гц), 3.08 (м. 2H, C^1H , C^4H), 3.65 (с. 2H, C^9H_3 , C^{11}H_3), 6.20 (т. 2H, C^5H , C^6H , $^3J = 1.8$ Гц).

Спектр **IV**: 1.45 (м. 1H, $\text{C}^7\text{H}\alpha$, $^3J = 1.7$ Гц, $^2J = 8.8$ Гц), 1.61 (д. 1H, $\text{C}^7\text{H}\beta$, $^2J = 8.8$ Гц), 2.68 (д.д. 1H, C^3H , $^3J = 4.5$ Гц, $^3J = 1.6$ Гц), 3.12 (ш.с. 1H, C^4H), 3.26 (ш.с. 1H, C^1H), 3.37 (д.д. 1H, C^2H , $^3J = 4.5$ Гц), 3.64 (с. 3H, C^9H_3), 3.71 (с. 3H, C^{11}H_3), 6.06 (д.д. 1H, C^6H , $^3J = 5.6$ Гц, $^3J = 2.8$ Гц), 6.27 (д.д. 1H, C^5H , $^3J = 5.6$ Гц, $^3J = 3.2$ Гц).

В качестве катализатора метатезисной полимеризации использовали рутениевый комплекс **I** – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(*орто*-N,N-диметиламинометилфенилметил)рутений, растворимый в мономере при комнатной температуре. Он стабилен при хранении, устойчив при контакте с кислородом и влагой воздуха, и поэтому не требует при использовании инертной атмосферы.

Кинетику полимеризации **II**, **III** и **IV** под действием **I** изучали методом ЯМР ^1H . Опыты проводили по следующей процедуре. В ампулу для анализа помещали смесь 50 мг мономера **II**, **III** или **IV** и 400 мкл растворителя CDCl_3 и записывали спектр полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 50 мкл раствора 1 мг катализатора **I** в 1000 мкл CDCl_3 (концентрация мономера 0.48 моль/л, концентрация катализатора 1.6×10^{-4} моль/л, мольное

соотношение мономер : катализатор = 3000 : 1) и через определенные промежутки времени записывали спектр на ЯМР-Фурье-спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) при заданной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе метатезисной полимеризации норборненовый цикл мономера раскрывается и образуется ненасыщенный полимер линейного строения, причем число атомов водорода при ненасыщенных С=C-связях остается неизменным. Химические сдвиги сигналов водорода при двойных связях в исходных веществах составляют 5.9–6.3 м.д., тогда как в образующихся полимерах они смещены к 4.9–5.6 м.д., что позволяет, измеряя интегральные интенсивности этих сигналов, отслеживать ход полимеризации и исследовать кинетические закономерности (см. рис. 1).

В спектрах мономеров с заместителями, расположенными по одну сторону относительно кольца (**II** и **III**), в области резонанса протонов норборненовой двойной связи имеется одна полоса, а в спектре мономера с заместителями, расположенными по разные стороны (**IV**), их две. Зависимость убывания интегральной интенсивности резонансных полос протонов норборненовой двойной связи мономеров от времени реакции в данном случае является кинетической кривой их расходования. Типичные кинетические кривые метатезисной полимеризации **II**, **III** и **IV** приведены на рис. 2.

Реакция полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов имеет первый порядок по мономеру практически до полного его исчерпания. На основании полученных кинетических кривых полимеризации (т.е. зависимостей убывания интегральной интенсивности полос резонанса протонов норборненовой двойной связи мономеров во времени) строили полулогарифмические ана-

Наблюдаемые константы скорости полимеризации мономеров **II**, **III** и **IV**

Мономер	$k_{\text{набл}} \times 10^6, \text{с}^{-1}$			
	50°C	40°C	30°C	20°C
II	10.8	5.7	2.3	1.0
III	1088	549	226	94
IV	1319	390	131	43

морфозы (рис. 3) и определяли наблюдаемые константы скорости полимеризации ($k_{\text{набл}}$).

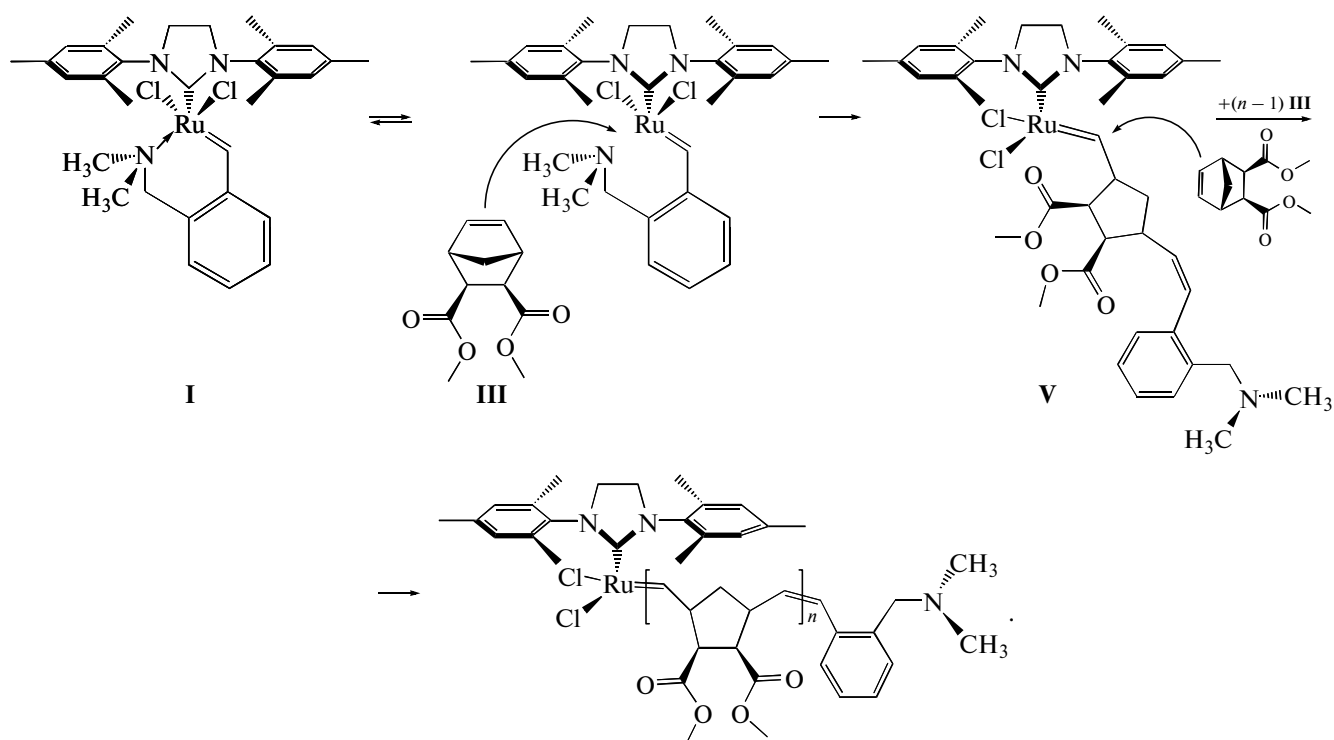
Экспериментальные значения $k_{\text{набл}}$ в реакциях метатезисной полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов **II**, **III** и **IV** на рутениевом карбеновом комплексе **I** приведены в таблице.

Сравнение кривых, приведенных на рис. 3, и данных таблицы показывает, что *эндо,эндо*-изомер проявляет значительно более низкую активность в реакции метатезисной полимеризации, чем *экзо,экзо*- и *эндо,экзо*-изомеры. Многие авторы подобных исследований [22–25] также указывают, что инициирование полимеризации *эндо,эндо*-дизамещенных норборненов стерически затруднено, тогда как скорость роста цепи для всех трех пространственных изомеров примерно

одинакова ($k_{\text{рост}} = (3–6) \times 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [26, 27]. Экспериментальные значения наблюдаемых констант скорости метатезисной полимеризации мономеров **II**, **III** и **IV** на катализаторе **I** при 30°C (таблица) располагаются в следующем порядке: *экзо,экзо*- (**99**) > *эндо,экзо*- (**57**) > *эндо,эндо*- (**1**).

Изучение кинетики полимеризации **II**, **III** и **IV** при различных температурах позволило рассчитать энергии активации процесса метатезисной полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов (рис. 4).

Расчетные значения энергии активации метатезисной полимеризации *эндо,эндо*- (**II**) и *экзо,экзо*-изомеров (**III**) очень близки между собой и составляют 63.1 и 65.0 кДж/моль соответственно. Для *эндо,экзо*-изомера (**IV**) эта величина выше (88.0 кДж/моль). Мы объясняем такое значительное различие тем, что после раскрытия норборненового цикла веществ **II** и **III** в момент роста цепи следующая молекула мономера может подойти к сложноэфирным группам последнего вошедшего звена растущей цепи **V** с тыльной стороны, тогда как сложноэфирные группы *эндо,экзо*-изомера имеют в образовавшемся циклопентановом кольце *транс*-конфигурацию, и это создает большие стерические затруднения для подхода следующей молекулы мономера:



Рост цепи (на примере **III**) происходит в результате внедрения новой молекулы мономера в

молекулу полимера по карбеновой связи между углеродом и рутением.

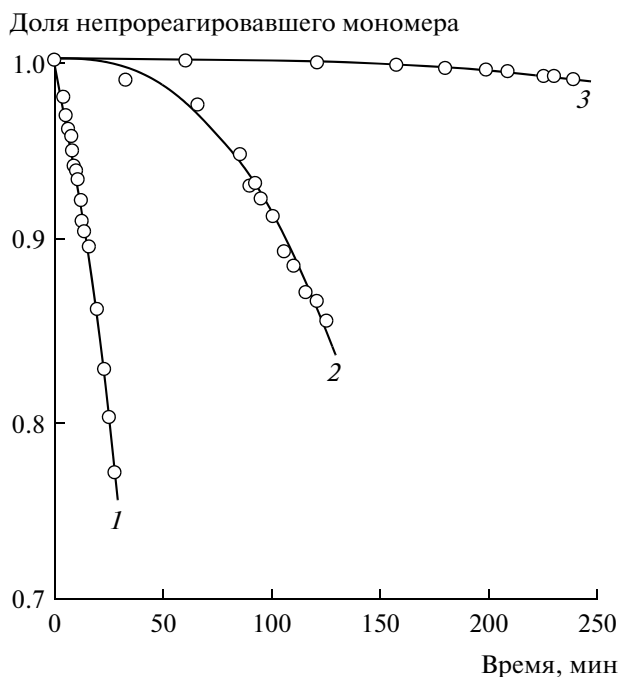


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации мономеров III (1), IV (2) и II (3) при соотношении мономер : катализатор = 3000 : 1 и температуре 30°C.

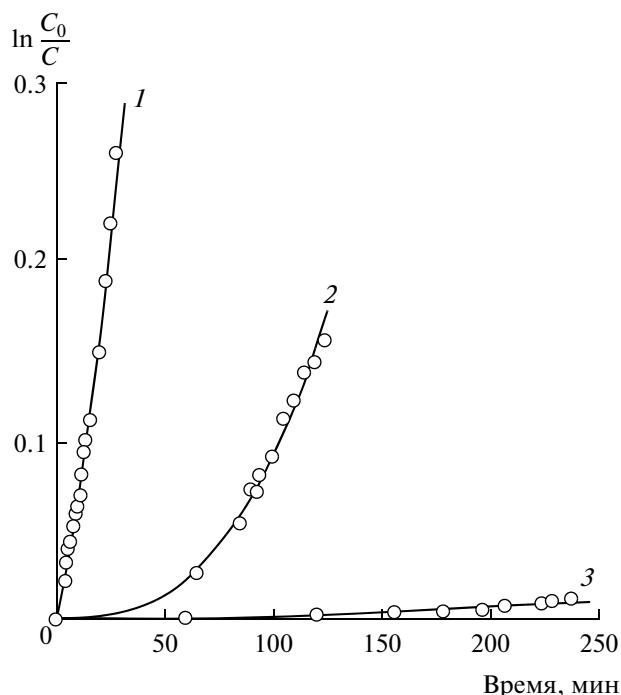


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации мономеров III (1), IV (2) и II (3) при соотношении мономер : катализатор = 3000 : 1 и температуре 30°C.

Лимитирующей стадией, определяющей общую скорость полимеризации, является стадия первоначальной ориентации и встраивания мономера по карбеновой связи катализатора. Наличие в катализаторе хелатирующего лиганда существенно замедляет этот процесс даже в случае полимеризации более активных *экзо,экзо*- и *эндо,экзо*-дикарбонметокси-5-норборненов.

Микроструктуру полимерной цепи можно определить путем анализа спектров ЯМР ^1H [6, 28, 29]. Протоны при двойной связи *транс*-дизамещенных алкенов всегда более экранированы, чем в алкенах с *цис*-конфигурацией [25, 30]. Анализ спектров ЯМР ^1H показал, что если в поли-(II) или поли-(III) *цис*- и *транс*-структуры присутствуют примерно в равных количествах, то в

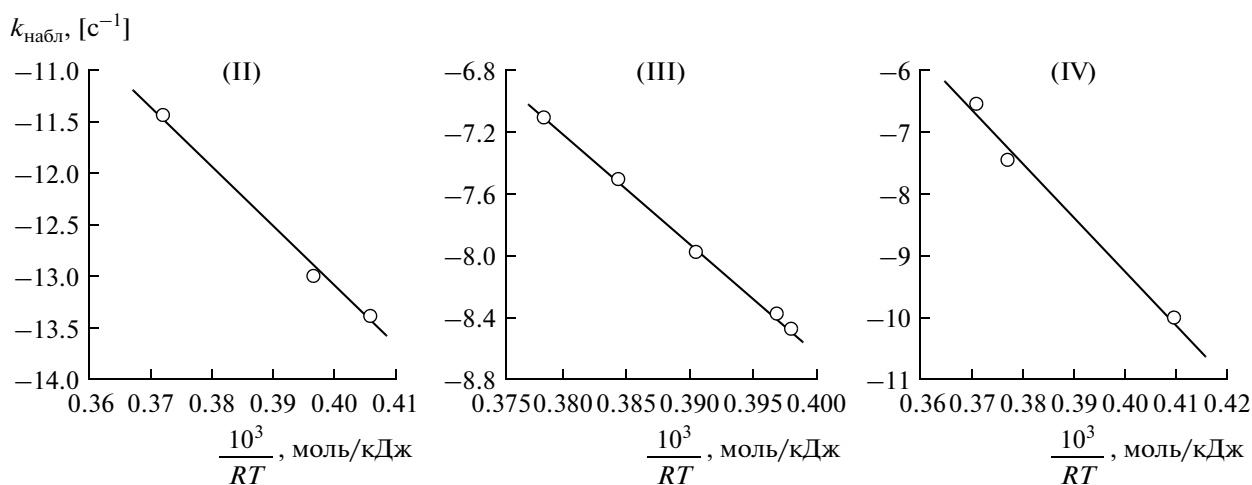


Рис. 4. Аррениусовские зависимости для реакций метатезисной полимеризации *эндо,эндо*- (II), *экзо,экзо*- (III) и *эндо,экзо*-2,3-дикарбонметокси-5-норборненов (IV).

поли-(IV) содержится 67% *цис*- и только 33% *транс*-звеньев.

Итак, в настоящей работе методом ЯМР ^1H изучена кинетика метатезисной полимеризации трех изомерных 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды–Габбса II. На основании экспериментальных данных для всех эфиров рассчитаны энергии активации метатезисной полимеризации и константы скорости гомополимеризации. Наиболее медленной стадией, определяющей общую скорость полимеризации, является стадия первоначальной ориентации и “внедрения” мономера по карбеновой связи катализатора, причем наличие в последнем хелатирующего лиганда существенно замедляет этот процесс даже в случае более активных *экзо,экзо*- и *эндо,экзо*-дикарбометокси-норборненов. Константа скорости полимеризации диметилового эфира эндиковой кислоты – *эндо,эндо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена – почти на два порядка меньше константы скорости реакции *экзо,экзо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена. Расчетные значения энергии активации метатезисной полимеризации этих веществ очень близки между собой и составляют 63.1 и 65.0 кДж/моль соответственно, тогда как для *эндо,экзо*-изомера энергия активации равна 88.0 кДж/моль, что объясняется большей стерической загруженностью активного каталитического цикла в процессе роста цепи.

В продуктах метатезисной полимеризации II и III на катализаторе I присутствуют примерно равные количества *цис*- и *транс*-структур, а поли-IV содержит 67% *цис*- и только 33% *транс*-звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. France M.B., Uffelman E.S. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 5. P. 661.
2. Dragutan I., Dragutan V. // Platinum Metals Rev. 2007. V. 51. № 2. P. 69.
3. Martin F.S., Gantner C., Obrecht W., Nuyken O. // Macromol. Rapid Commun. 2010. V. 31. P. 1731.
4. Mol J.C. // J. Mol. Catal. A. Chemical. 2004. V. 213. P. 39.
5. Singh O.M. // J. Sci. Industr. Res. 2006. V. 65. P. 957.
6. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. San Diego, CA: Academic Press, 1997. P. 472.
7. Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3974.
8. Buchmeiser M.R. // Adv. Polymer Sci. 2005. V. 176. P. 142.
9. Dragutan V., Streck R. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier BV, 2000. V. 131. P. 237.
10. Courchay F.C., Sworen J.C., Wagener K.B. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8231.
11. Vidavsky Y., Lemcoff N.G. // J. Org. Chem. 2010. V. 6. P. 1106.
12. Vidavsky Y., Anaby A., Lemcoff N.G. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 32.
13. Ginzburg Y., Anaby A., Vidavsky Y., Diesendruck C.E., Ben-Asuly A., Goldberg I., Lemcoff N.G. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 3430.
14. Пат. 2374269 РФ. БИ. 2009. № 33.
15. Пат. 2409420 РФ. БИ. 2011. № 2.
16. Yoshida Y., Goto K., Komiya Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 367.
17. Delaude L., Demonceau A., Noels A.F. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 1446.
18. Думский Ю.В., Но Б.И., Бумов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. С. 312.
19. Vervacke D. An Introduction to PDCPD. Waarschoot: Product Rescue. 2008. 129 p.
20. Nelson W.L., Freeman D.S., Sankar R. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 3658.
21. Morgan M.S., Tipson R.S., Lowy A., Baldwin W.E. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 3. P. 404.
22. France M.B., Uffelman E.S. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 5. P. 661.
23. Bazan G.C., Schrock R.R., Cho H.N., Gibson V.C. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 4495.
24. Kanaoka S., Grubbs R.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 4707.
25. Nishihara Y., Inoue Y., Nakayama Y., Shiono T., Takagi K. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 7458.
26. Delaude L., Demonceau A., Noels A.F. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 1446.
27. Demel S., Schoefberger W., Slugovc C., Stelzer F. // J. Mol. Catal. A. Chemical. 2003. V. 200. P. 11.
28. Benedicto A.D., Novak B.M., Grubbs R.H. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5893.
29. Nishihara Y., Doi Y., Izawa S., Li H.-Y., Inoue Y., Kojima M., Chen J.-T., Takagi K. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 485.
30. Feast W.J., Harrison D.B. // Polymer. 1991. V. 32. P. 558.