На правах рукописи

КИСЕЛЕВ СТАНИСЛАВ АНДРЕЕВИЧ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭФИРОВ 2,3–НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА ХОВЕЙДА-ГРАББСА II

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории каталитических исследований

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Аширов Роман Витальевич

Официальные оппоненты:
Грингольц Мария Леонидовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, главный научный сотрудник

Крайкивский Петр Богданович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет», кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, доцент

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита состоится 22 декабря 2015 г. в 10 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, ауд. № 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/KiselevSA22122015.html

Автореферат разослан « ___» октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

За последние несколько десятилетий метатезис олефинов зарекомендовал себя как мощный инструмент для создания углерод-углеродных связей и нашел многочисленные применения в органическом синтезе и полимерной химии. Одним из важных направлений метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP). Разработка рутениевых катализаторов, устойчивых к влиянию полярных групп, открыла возможность синтеза функционализированных полимеров, обладающих уникальными свойствами. Из-за этого существенно возрос интерес к эфирам 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, как к возможному и доступному сырью, предназначенному для получения полимеров посредством метатезисной полимеризации. Мономеры, получаемые из малеинового ангидрида или соответствующего эфира малеиновой кислоты и дициклопетадиена, являются легкодоступными в промышленных объемах. В настоящее время из полимеров на основе эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты изготавливают различные электротехнические изделия, изоляционные материалы, конструкционные пластмассы, клеи и даже материалы, используемые в стоматологии.

Определяющим параметром процесса получения полимеров является скорость полимеризации. Так, например, для получения ROMP полимеров посредством технологии RIM (Reaction Injection Molding - реакционное инжекционное формование), необходимы точные данные о скорости полимеризации. Поэтому изучение связи реакционной способности со строением реагентов при полимеризации эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты является актуальной научной задачей.

Для российской нефтехимической промышленности данная работа может иметь высокую практическую ценность, поскольку исходным сырьем для получения 2,3-норборнендикарбоновой кислоты является дициклопентадиен (ДЦПД) - побочный продукт парового пиролиза прямогонного бензина и малеиновый ангидрид, являющийся крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза. Возможно, данная работа может послужить промышленному освоению производства нового нефтехимического мономера и полимеров на его основе.

Доступность и дешевизна эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, с одной стороны, и термически управляемая активность катализатора, позволяющая получать полимер в массе мономера, с другой, предопределяют возможность промышленного производства полимеров на основе данного сырья, что и обуславливает необходимость изучения закономерностей этих процессов.

Целью диссертационной работы является установление связи между строением диэфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и их реакционной способностью в процессе метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием катализатора метатезиса типа Ховейды-Граббса II.

В рамках достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. обосновать условия (соотношение исходных реагентов, температура) проведения полимеризации диметилового эфира экзо,экзо- норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты на катализаторе типа Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом, используя метод ^{1}H ЯМР-спектроскопии и подобрать критерий для сравнения реакционной способности;
2. установить влияние структуры заместителя в сложноэфирных группах в положениях 2 и 3 норборненового кольца на реакционную способность и величины энергии активации и предэкспоненциального множителя в реакции полимеризации эфиров экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты;
3. изучить влияние ориентации сложноэфирных заместителей относительно норборненового кольца на реакционную способность и величины энергии активации и предэкспоненциального множителя в реакции полимеризации трех пространственных изомеров 2,3–дикарбометокси-5-норборнена;
4. установить относительную активность трех пространственных изомеров диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в процессе сополимеризации.

Научная новизна

Впервые исследованы физико-химические особенности метатезисной полимеризации с раскрытием цикла отличающихся по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты с использованием в качестве катализатора комплекса Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом - (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро-(о-N,N-диметиламинометилфенил-метилен)рутении:

– Обосновано использование эффективной константы k_e, равной частному наблюдаемой константы полимеризации k_o и произведению начальных концентраций мономера и катализатора, в качестве критерия сравнения реакционной способности.
– Установлено, что удлинение алифатического радикала не приводит к существенному изменению реакционной способности, однако вызывает рост активационных параметров полимеризации рассмотренных мономеров, в свою очередь, включение в

молекулу мономера разветвленного заместителя оказывает значительное влияние, как на реакционную способность, так и на активационные параметры.

– Впервые исследована сополимеризация изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, определены константы относительной активности (константы сополимеризации), установлен статистический характер распределения мономерных звеньев в сополимерах, получаемых из бинарных смесей изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для выбора технологической схемы процесса и определения оптимальных условий процесса полимеризации. Используя полученные физико-химические закономерности, можно оценивать реакционную способность и активационные параметры полимеризации других функционализированных производных норборнена.

Показана принципиальная возможность получения сополимера (о чем свидетельствуют значения констант сополимеризации) из мономерной смеси, состоящей из экзо,экзо- и эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборненов, что несет высокую практическую ценность, так как именно смесь данных эфиров является наиболее доступным и дешевым нефтехимическим сырьем.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение эффективной константы скорости k_e, равной частному наблюдаемой константы полимеризации k_o и произведения начальных концентраций мономера и катализатора, в качестве критерия сравнения реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в полимеризации под действием (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометил-фенилметилен) рутения.
2. Влияние строения алифатического радикала на реакционную способность эфиров 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в полимеризации под действием (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутения.
3. Связь реакционной способности и строения изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборненов в полимеризации под действием (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометил-фенилметилен) рутения.
4. Относительная активность изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборненов в реакции метатезисной сополимеризации с раскрытием цикла под действием (1,3-бис-(2,4,6-

триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутения.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на конференциях: II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012); Международная научно- практическая конференция «Наука и образование без границ» (Пшемысль, 2013); Шестая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» (Москва, 2014); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014); III Международная научной школы-конференция молодых ученых «катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2014).

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно сформулирован перечень задач, требующих решения в рамках достижения цели работы, проведено планирование кинетических экспериментов, получены и интерпретированы спектры ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Диссертант принимал основное участие в обработке и интерпретации экспериментальных данных, полученных в работе, и написании статей. Все экспериментальные результаты, приведённые в работе, кроме синтеза мономеров и исследований методом гельпроникающей хроматографии, получены самим автором.

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 7 опубликованных работах, в том числе 2 статьи в журналах, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (1 статья в журнале, переводная версия которого включена в Web of Science, и 1 статья в журнале, включенном в Web of Science), 5 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объём диссертации

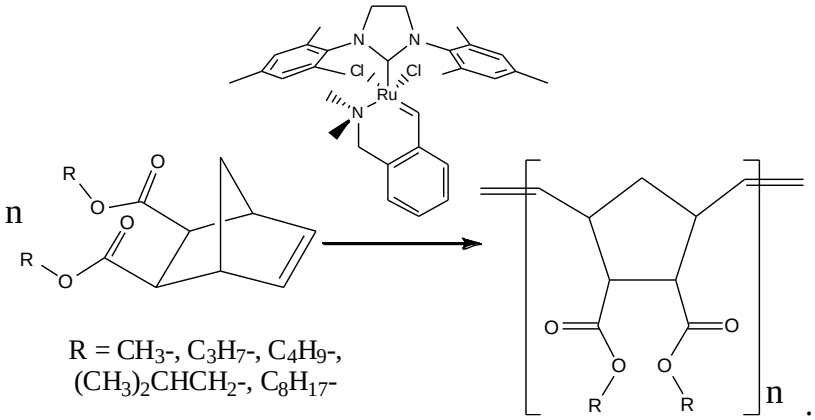
Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 132 страницы, в том числе 49 рисунков, 10 таблиц и библиография из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования. **В первой главе** представлены литературные данные, посвящённые общим

сведениям о реакции метатезиса олефинов и промышленным процессам, основанным на данной реакции, катализаторам метатезиса, механизму реакции метатезиса и активности рутениевых катализаторов. Особое внимание уделяется метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Отдельно рассмотрено влияние строения мономера и катализатора на скорость метатезисной полимеризации. Показано, что строение мономера, наравне со структурой лигандов каталитического комплекса существенно влияет на скорость протекания процесса метатезисной полимеризации.

Во второй главе представлены способы получения мономеров; методики проведения полимеризации; методики получения и обработки ^{1}H ЯМР-спектров; методика построения кинетических зависимостей. Приведено основное уравнение полимеризации и список используемых веществ. Изучаемый процесс полимеризации может быть представлены в виде общей схемы:



В качестве катализатора полимеризации выбран карбеновый комплекс (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенил-метилен) рутений поскольку он стоек к действию эфирных групп и является коммерчески доступным на территории России.

В работе представлены методики: приготовления модельных растворов, осуществления полимеризации в ампуле для ЯМР анализов и одновременного получения серий ЯМР-спектров с последующей обработкой данных. Растворы катализатора и мономера, приготовленные в необходимой концентрации объемом по 300 мкл, выдерживали на водяной бане при заданной температуре. После этого реакционную массу смешивали и помещали в датчик ЯМР-спектрометра, имевший температуру эксперимента. Полимеризацию проводили в ЯМР-ампуле, одновременно фиксируя ^{1}H ЯМР-спектр через заданный интервал времени. Описанная процедура давала возможность минимизировать тепловые потери, а также позволяла получать однородные растворы.

Описана методика сополимеризации изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборненов, суть которой состоит в следующем: 1) бинарную смесь мономеров в необходимом

соотношении (общая концентрация мономеров при этом составляла 0,48 моль/л.) общей массой 50 мг, растворенную в дейтерированном хлороформе, помещали в ЯМР-ампулу; 2) к полученному раствору добавляли 50 мкл раствора, приготовленного из 1 мг катализатора и 1 мл дейтерированного хлороформа; 3) полученный раствор помещали в датчик ЯМР-спектрометра, имевший температуру 30°С. Для нахождения констант относительной активности проводили серию из 5-6 экспериментов при разном соотношении исходных компонентов.

Методы исследования и оборудование:

Спектральную информацию получали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 400 МГц. Для регистрации и обработки ЯМР-спектров использовали стандартный пакет программ, поставляемых вместе с прибором.

Для определения молекулярно-массовых характеристик использовали жидкостной хроматограф с рефрактометрическим детектором Agilent 1200. Анализ проводили на колонке PL gel Mixed B+C в тетрагидрофуране при температуре 50ºС.

В третьей главе изложены основные закономерности между строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты и их реакционной способностью, а также активационными параметрами в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилмети-лен)рутения.

Методика оценки реакционной способности посредством эффективных констант полимеризации

Для того чтобы рутениевый комплекс был способен инициировать полимеризацию, его необходимо предварительно активировать. Активацией рутениевого комплекса является первое присоединение мономера, в тоже время этот процесс является стадией инициирования полимеризации. Существует несколько механизмов активации, однако из литературных данных известно, что объемные олефины, к которым относятся исследуемые молекулы, взаимодействуют с рутением по диссоциативному механизму [1]:

$$K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} K^* \xrightarrow{+M\ k_2} P^*$$

Скорость инициирования равна скорости образования активных центров P^*. Образование активных центров происходит в две стадии. Из данных представленных на рисунке 1 видно, что концентрация рутениевого комплекса в процессе реакции изменяется незначительно. Его убыль по предварительной оценке составляет 1-2 % от начальной концентрации катализатора.

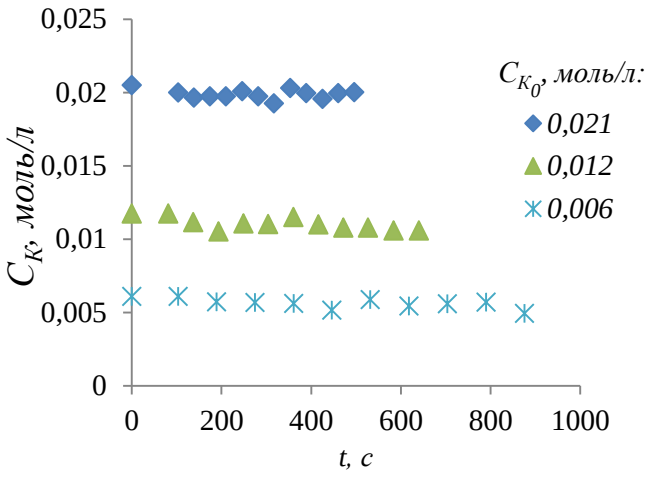


Рисунок 1 – Изменение концентрации рутениевого комплекса в процессе полимеризации экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена в зависимости от условий (C_{M_0} = 0,35 моль/л, 50°C)

Получаемые в этих условиях полимеры имеют высокие молекулярные массы (табл. 1).

Таблица 1 - Среднечисловая молекулярная масса получаемых полимеров в зависимости от концентрации начальных реагентов

C_{K_0}, моль/л	C_{M_0}/C_{K_0}	$M_n \cdot 10^{-5}$, г/моль
0,021	17	8,5
0,012	30	10,1
0,006	57	7,6

Исходя из данных представленных на рисунке 1 и в таблице 1, сделан вывод о том, что зарождение активных центров происходит медленнее роста полимерной цепи, а равновесное количество инициированных частиц, участвующих в зарождении цепей, мало. Необходимо отметить, что в этой стадии молекула мономера не принимает участия. Скорость образования активной формы рутениевого комплекса K^* зависит только от температуры и начальной концентрации рутениевого комплекса. Строение молекулы мономера может оказывать влияние на вторую стадию инициирования, характеризующуюся константой k_2, и на стадию роста полимерной цепи, характеризующуюся константой k_p (предполагается, что константы разных ступеней полимеризации равны между собой $k_p^1 = k_p^2 = k_p$):

$$P^* + M \xrightarrow{k_p{}^1} P^*M$$

$$P^*M + M \xrightarrow{k_p{}^2} P^*M_2$$

$$P^*M_2 + \ldots$$

$$P^*M_n + M \xrightarrow{k_p} P^*M_{n+1}.$$

Кинетика расходования мономера имеет сложный характер (рис. 2).

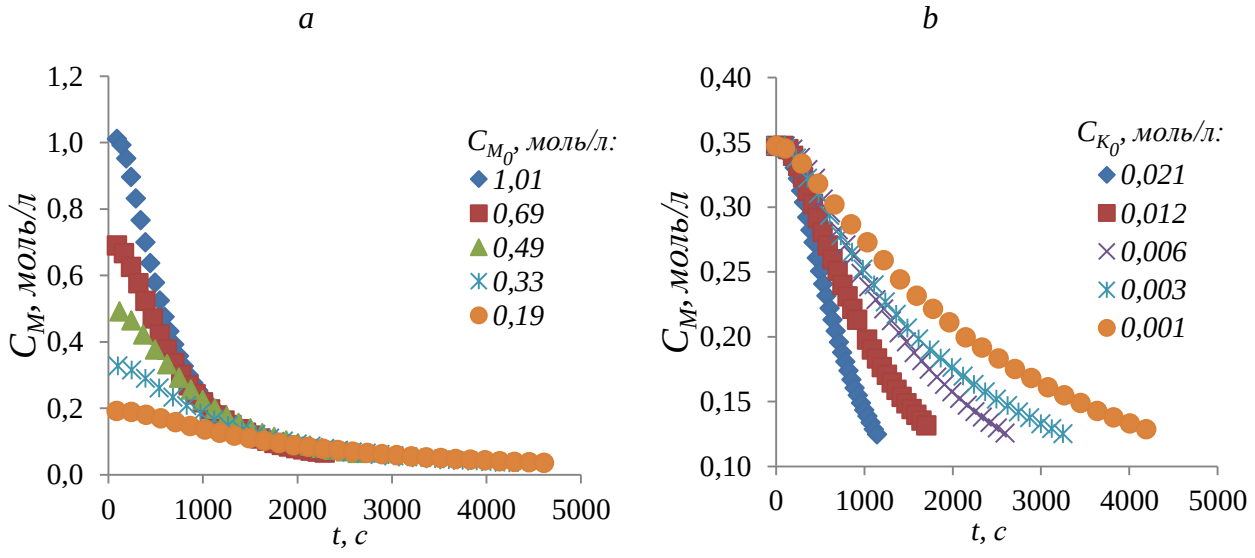


Рисунок 2 – Изменение концентрации экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена в реакции полимеризации при: a - различной начальной концентрации мономера (C_{K_0}=0,0087 моль/л, 50°;C) b – различной концентрации катализатора (C_{M_0}=0,35 моль/л, 50°C)

Уравнение, описывающее процесс полимеризации, содержит 4 константы скорости.

Применяя для активной формы рутениевого комплекса K^* принцип квазистационарности и учитывая, что изменение концентрации катализатора в процессе реакции является незначительным ($C_K \cong C_{K_0}$) и концентрация активной формы рутениевого комплекса много меньше концентрации мономера ($C_{K^*} \ll C_{M_0}$), изменение концентрации мономера во времени можно описать уравнением (1):

$$-\frac{dC_M}{dt} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 C_{K_0} C_{M_0}}{1+\frac{k_2}{k_{-1}} C_{M_0}} + \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 C_{K_0} C_{M_0}}{1+\frac{k_2}{k_{-1}} C_{M_0}} k_p C_M t. \quad (1)$$

Для того, чтобы оценить реакционную способность мономеров, можно использовать более простое уравнение скорости расходования мономера [2], которое в интегральной форме может быть представлено:

$$ln\frac{C_{M_0}}{C_M} = C_{K_0} f k_p t, \quad (2)$$

где f – эффективность инициирования, равная $C_{P^*}/C_{K_0} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 C_{M_0} t/(1+\frac{k_2}{k_{-1}} C_{M_0})$.

Зная то, что f для каждого из мономеров отличается только величиной константы k_2, зависящей от строения мономера, сравнение реакционной способности и величин активационных параметров можно осуществлять, используя произведение fk_p.

Произведение константы скорости роста цепи k_p и эффективности инициирования f вычисляется из тангенса угла наклона прямолинейного участка полулогарифмической

зависимости, который равен произведению наблюдаемой константы полимеризации k_o и начальной концентрации катализатора C_{K_0} (рис. 3).

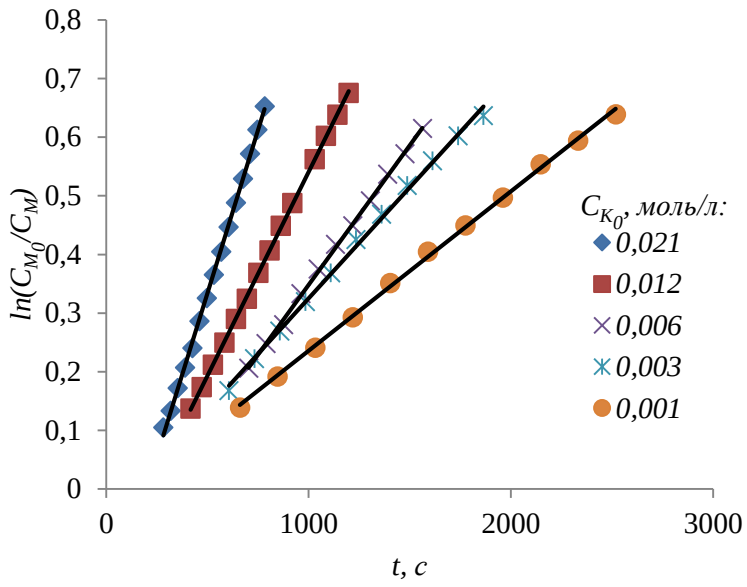


Рисунок 3 – Полулогарифмические зависимости полимеризации экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена при различной концентрации катализатора (C_{M_0}=0,35 моль/л, 50°C)

Из зависимостей, представленных на рисунках 4 *a* и *b*, видно, что наблюдаемая константа полимеризации k_o линейно зависит от начальных концентраций катализатора и мономера.

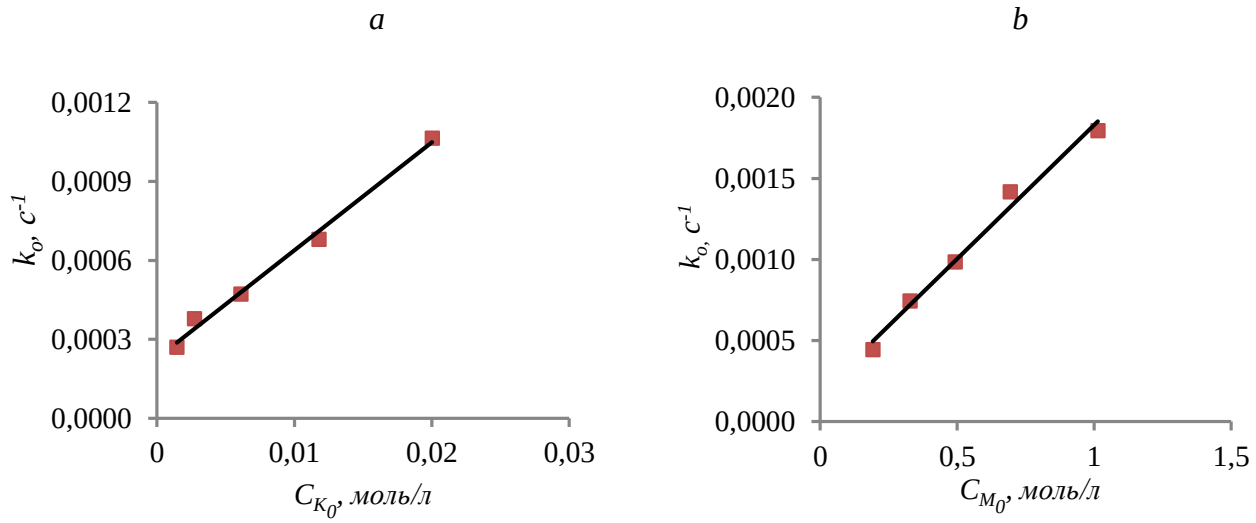


Рисунок 4 – Зависимости константы полимеризации k_o экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена от:

a - начальной концентрации катализатора (C_{M_0}=0,35 моль/л, 50°C);

b - начальной концентрации мономера (C_{K_0}=0,0087 моль/л, 50°C)

Линейная зависимость k_o от C_{K_0} наблюдается из-за того, что в используемое уравнение (2) непосредственно входит начальная концентрация мономера, в свою очередь, линейная зависимость k_o от C_{M_0} обусловлена тем, что в уравнение (2) входит параметр f, зависящий от концентрации мономера. На основании полученных данных сделан вывод о возможности использования эффективной константы $k_e = k_o / C_{K_0} C_{M_0}$ для сравнения реакционной способности исследуемых эфиров. Размерность константы k_e соответствует размерности константы второго порядка, поскольку концентрация мономера входит в числитель и знаменатель выражения эффективности инициирования. онстанта k_o линейно зависит от начальных концентраций мономера и катализатора, то можно использовать указанный на рисунке 4 диапазон концентраций для оценки реакционной способности.

Влияние длины и разветвленности цепи эфирного заместителя на реакционную способность и активационные параметры дизамещенных экзо,экзо-2,3-дикарбокси-5-норборненов

С использованием величин эффективных констант проведено сравнение реакционной способности и активационных параметров полимеризации дизамещенных экзо,экзо-2,3-дикарбоалкокси-5-норборненов, отличающихся длиной и разветвленностью цепи эфирного заместителя. Для определения величин активационных параметров использовали уравнение Аррениуса

$$lnk_e = lnA - E_a/RT \quad (3)$$

На рисунке 5 приведены Аррениусовские температурные зависимости эффективной константы полимеризации эфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

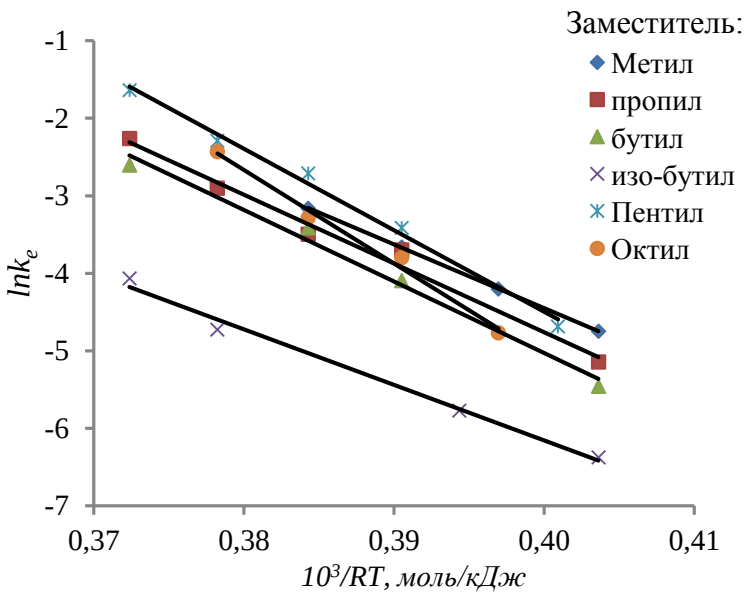


Рисунок 5 – Аррениусовские зависимости полимеризации эфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Из рисунка 5 видно, что для каждого из исследуемых эфиров зависимость $\ln k_e$ от обратной температуры имеет линейный характер. Этот факт свидетельствует о том, что механизм взаимодействия рутениевого комплекса и соответствующего эфира при разных температурах остается неизменным. В таблице 2 представлены значения эффективных констант и величины активационных параметров полимеризации дизамещенных эфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

Таблица 2 – Эффективные константы и активационные параметры полимеризации дизамещенных эфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Заместитель	k_e, *л моль*$^{-1}$ *с*$^{-1}$ *(30°C)*	E_a, *кДж моль*$^{-1}$	*lnA*
метил	0,11	82	28
пропил	0,10	89	31
бутил	0,08	92	32
изо-бутил	0,01	72	22
пентил	0,21	105	38
октил	0,17	121	43

Ожидалось, что удлинение алифатического хвоста с 1-го до 8-ми атомов углерода приведет к плавному снижению реакционной способности в ряду эфиров. Однако, из данных, представленных в таблице 2, видно, что удлинение алифатического радикала незначительно влияет на реакционную способность эфиров. Разветвленность цепи заместителя значительно влияет на реакционную способность. Константа k_e эфира с изо-бутильным радикалом меньше в шесть раз константы k_e аналогичного эфира с линейным бутильным радикалом. Столь существенное уменьшение реакционной способности, вероятно, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми разветвленным алифатическим радикалом при взаимодействии эфира и активной формой рутениевого комплекса.

Из данных таблицы 2 видно, что увеличение длины алифатического радикала приводит к постепенному росту активационных параметров. Выше отмечено, что изменение строения мономера может повлиять только на константы k_2 и k_p. Строение алифатического радикала оказывает наибольшее влияние на константу k_p.

Из литературных источников известно, что эфиры норборненовой кислоты в процессе реакции способны хелатировать карбонильным кислородом сложноэфирной группы активную форму рутениевого комплекса с образованием шестичленного внутримолекулярного комплекса [3]. Таким образом, в реакции роста полимерной цепи могут принимать участие две активные формы рутениевого комплекса (рис. 6).

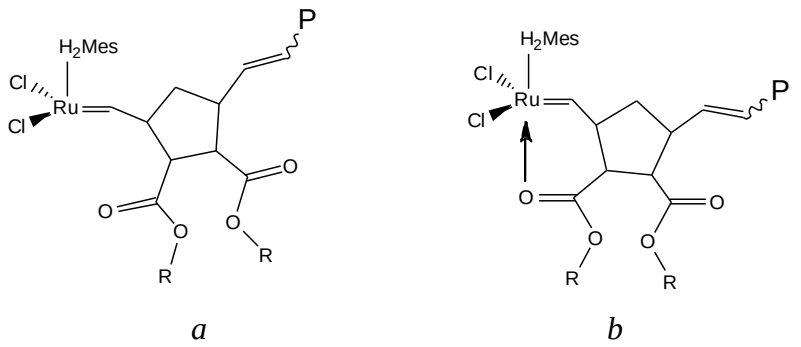
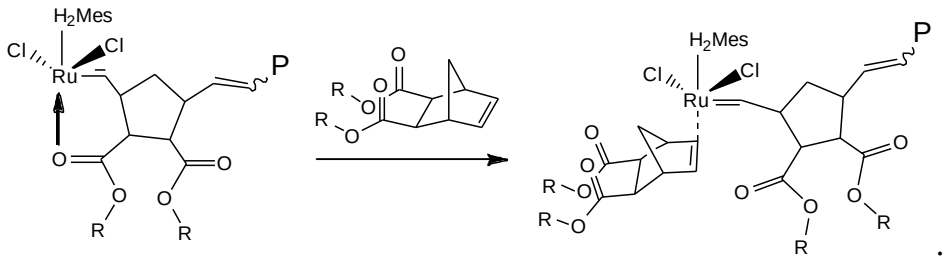


Рисунок 6 – Нехелатированная (a) и хелатированная (b) активные формы рутениевого комплекса

Прочность связи Ru-O зависит от донорных свойств карбонильного кислорода. В ряду эфиров донорные свойства кислорода будут возрастать из-за увеличения индуктивного эффекта растущего радикала. При этом прочность связи Ru-O будет увеличиваться. Упрочнение связи Ru-O снижает подвижность эфирного фрагмента и делает внутримолекулярный комплекс более жестким. При образовании переходного состояния двойная связь молекулы мономера занимает место кислорода в координационной сфере рутения, при этом внутримолекулярный комплекс разрушается:

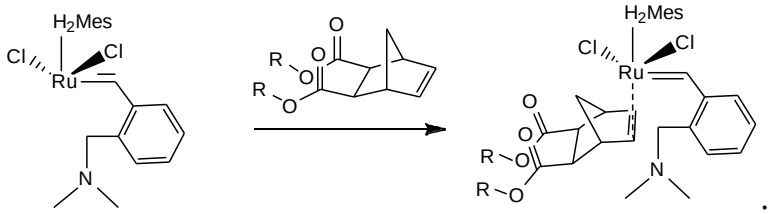


Для разрушения связи Ru-O необходимо затратить некоторое количество энергии. Удлинение алифатического радикала, способствующее улучшению донорных свойств карбонильного кислорода, увеличивает количество энергии необходимой на разрушение связи Ru-O. Поэтому энергия активации увеличивается с ростом длины алифатического радикала. Если величина энергии активации соответствует избытку энергии, которым должны обладать реагирующие молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, то предэкспоненциальный множитель характеризует особенности взаимодействия этих молекул. Предэкспоненциальный множитель можно связать с изменением энтропии активации, которая в свою очередь зависит от изменения числа степеней свободы реагирующих молекул. Тогда, принимая во внимание тот факт, что рутений с предыдущим мономерным звеном может образовывать циклическую структуру, характеризующуюся меньшим числом степеней свободы, чем образованный им и молекулой мономера активированный комплекс, не имеющий циклической структуры, а так же тот факт, что жесткость внутримолекулярного комплекса зависит от прочности связи Ru-O, то можно заключить: чем прочнее связь Ru-O, тем стабильнее внутримолекулярный комплекс. Рост

величины предэкспоненциального множителя, обусловленный удлинением алифатического радикала, объясняется увеличением жесткости внутримолекулярного комплекса.

Карбонильный кислород и рутений должны быть расположены определенным образом друг относительно друга для того чтобы образовать комплекс. При формировании связи Ru-O геометрия молекулы меняется. Одним из препятствий на пути формирования внутримолекулярного комплекса является стерический фактор. В случае эфира с разветвленным заместителем: объемные изо-бутильные радикалы из-за стерических препятствий не могут расположиться должным образом относительно друг друга для того, чтобы карбонильный кислород смог сформировать прочную связь с рутением. Это снижает значение энергии активации и величину предэкспоненциального множителя. Более того, изо-бутильные фрагменты препятствуют размещению мономера в координационной сфере рутения, что понижает реакционную способность данного эфира.

Во второй стадии инициирования, характеризующейся константой k_2, двойная связь молекулы эфира занимает вакантное место в координационной сфере рутения:



Маловероятно, что длина и разветвленность алифатического заместителя могут влиять на скорость и активационные параметры этого процесса.

<u>Влияние положения заместителей относительно норборненового кольца на реакционную способность и активационные параметры дизамещенных 2,3-дикарбометокси-5-норборненов</u>

На рисунке 7 представлены Аррениусовские зависимости константы k_e трех пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты. Зависимости линейны в указанном интервале температур, что свидетельствует о неизменности механизма взаимодействия рутениевого комплекса и соответствующего эфира.

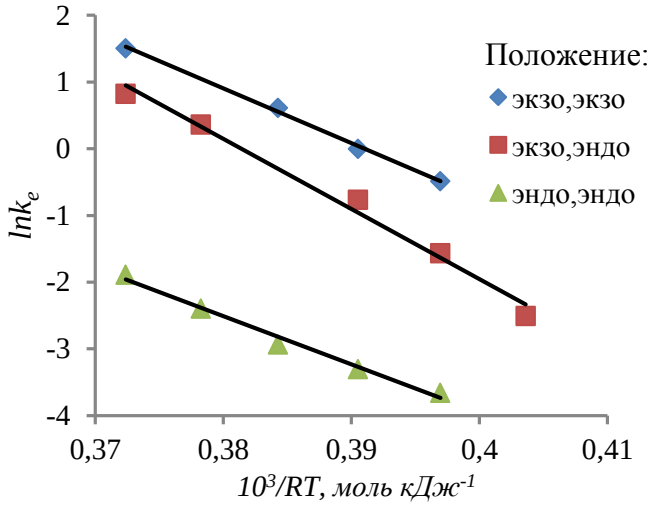


Рисунок 7 – Аррениусовские зависимости полимеризации диметилового эфира экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

На основе зависимостей, представленных на рисунке 7, произведен расчет эффективных констант и активационных параметров полимеризации. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Эффективные константы и активационные параметры полимеризации пространственных изомеров диметилового эфира экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Положение	k_e, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ (30°С)	E_a, кДж моль$^{-1}$	lnA
Экзо,экзо	0,47	82	32
Экзо,эндо	0,20	105	40
Эндо,эндо	0,02	72	25

Из данных таблицы видно, что ориентация эфирных заместителей относительно норборненового кольца влияет как на реакционную способность, так и на активационные параметры. Наличие заместителя в эндо-положении снижает реакционную способность эфира. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ других исследователей, в которых оценивается реакционная способность эндо- и экзо-изомеров ДЦПД и 2,3-дикарбометокси-5-норборнена с использованием комплексов Граббса предыдущих поколений.

Каждый из изомеров характеризуется своим набором активационных параметров, отличным от остальных. Для того, чтобы объяснить характер изменения величин активационных параметров, составлен ряд по возрастанию способности мономеров к образованию связи Ru-O и формированию внутримолекулярного комплекса. Более склонным к образованию связи Ru-O является экзо,эндо-изомер, поскольку его эфирные заместители

расположены по разные стороны относительно норборненового кольца и не препятствуют друг другу при формировании внутримолекулярного комплекса. Связь Ru-O является более прочной, а внутримолекулярный комплекс является жестким относительно других изомеров. Поэтому для экзо,эндо-изомера характерно высокое значение энергии активации и предэкспоненциального множителя. Вторым по способности к образованию связи Ru-O является экзо,экзо-изомер. Этот эфир уступает экзо,эндо-изомеру, так как его эфирные заместители расположены по одну сторону относительно норборненового кольца. Это стерически затрудняет их взаимное размещение относительно друг друга, необходимое для формирования связи Ru-O. Связь Ru-O является менее прочной, а внутримолекулярный комплекс является более подвижным. Поэтому в сравнении с экзо,эндо-изомером, экзо,экзо-изомер характеризуется более низким значением энергии активации и величиной предэкспоненциального множителя.

Третьим по способности к формированию связи Ru-O является эндо,эндо-изомер. Из-за расположения эфирных заместителей вовнутрь норборненового кольца этот эфир не способен сформировать прочную связь Ru-O. Эфирная группа в эндо-положение не может разместиться в координационной сфере рутения должным образом, чтобы сформировать внутримолекулярный комплекс. Поэтому эта молекула характеризуется низкими значениями энергии активации и величиной предэкспоненциального множителя.

Эфирные группы в эндо-положении располагаются на недостаточном удалении от двойной связи норборненового кольца, что уменьшает количество возможных путей атаки мономера по двойной связи катализатора и приводит к снижению реакционной способности мономеров, имеющих эфирную группу в эндо-положении.

Структура получаемых полимеров

С использованием протонных спектров ядерно-магнитного резонанса и имеющихся литературных данных проведена оценка структуры полученных полимеров. Основываясь на соотношения интегральных интенсивностей протонов цис- и транс-фрагментов полимеров, установлено, что в случае экзо,экзо- и экзо,эндо-изомеров 2,3-дикарбоалкокси-5-норборнена образующийся полимер преимущественно имеет цис-конфигурацию C=C связей в основной полимерной цепи, причем строение радикала сложноэфирной группы практически не оказывает влияния на микроструктуру полимера (табл. 4).

Таблица 4 – Количество цис- и транс-звеньев в поли-2,3-дикарбокси-5-норборненах

Мономер	экзо,экзо	экзо,эндо	эндо,эндо	экзо,экзо - пропил	экзо,экзо бутил	экзо,экзо - изо-бутил	экзо,экзо - октил
Количество цис-звеньев в полимере, %	57	54	43	56	55	56	55

Количество транс-звеньев в полимере, %	43	44	57	44	45	44	45

В случае эндо,эндо-изомера преобладающей является транс-конфигурация C=C связей в структуре полимера, что объясняется более существенными стерическими препятствиями, создаваемыми карбонильным кислородом сложноэфирной группы мономера и H_2IMes-лигандом катализатора при образовании цис-структуры в сравнении с препятствиями, создаваемыми метиленовым мостиком норборненновго кольца и H_2IMes-лигандом катализатора при формировании транс-структуры.

В четвертой главе рассмотрено влияние строения диметиловых эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты на процесс сополимеризации и характер распределения звеньев мономеров в сополимере.

Относительная активность изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

С использованием уравнений Феймана-Росса, Келена-Тюдеша и Езрилеева-Брохиной-Роскина определены константы относительной активности для трех изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена (табл. 5).

Таблица 5 – Константы относительной активности изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена

Метод	экзо,экзо-эндо,эндо		экзо,экзо-экзо,эндо		эндо,эндо-экзо,эндо	
	r_1 (экзо,экзо)	r_2 (эндо,эндо)	r_1 (экзо,экзо)	r_2 (экзо,эндо)	r_1 (эндо,эндо)	r_2 (экзо,эндо)
Файнеман-Росс 1	5,5±0,1	0,51±0,05	2,30±0,10	0,73±0,05	0,51±0,04	4,2±0,2
Файнеман-Росс 2	5,6±0,2	0,55±0,04	2,18±0,04	0,67±0,08	0,60±0,20	4,4±0,3
Келен-Тюдеш	5,6±0,1	0,53±0,05	2,20±0,08	0,70±0,05	0,51±0,08	4,3±0,2
Езрилеев-Брохина-Роскин	5,6±0,1	0,53±0,05	2,20±0,07	0,70±0,06	0,52±0,09	4,3±0,2

Из данных таблицы 5 видно, что константы, полученные при помощи разных методов расчета, имеют близкие значения, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Величины констант относительной активности экзо,экзо-изомера и эндо,эндо-изомера составляют 5,5 и 0,55 соответственно, что свидетельствует о предпочтительном присоединении очередного мономера к концу растущей цепи, образованной рутением и

звеном мономера, имеющего экзо,экзо-ориентацию эфирных заместителей. Этот эффект объясняется тем, что данный активный центр является стерически более доступным и присоединение очередного мономера происходит много легче, чем в случае, когда конец растущей цепи образован рутением и звеном мономера имеющего, эндо,эндо-ориентацию эфирных групп. Такая же тенденция прослеживается для сополимеризации пар экзо,экзо-экзо,эндо и эндо,эндо-экзо,эндо изомеров. Таким образом, на скорость вовлечения в реакцию очередного мономера оказывает влияние строение активного центра. Активный центр, образованный рутением и звеном мономера, чья двойная связь является стерически более доступной, облегчает присоединение мономера со стерически менее доступной двойной связью. Стерически затруднённые мономеры снижают скорость сополимеризации, понижая скорость присоединения стерически доступным мономерам, и наоборот.

Характер распределения звеньев в сопополимерах

Из экспериментальных данных (табл. 5) можно отметить схожий характер сополимеризации всех пар мономеров. Во всех случаях константа относительной активности одного из компонентов больше единицы и превосходит константу партнера, которая в свою очередь меньше единицы. При этом произведение констант $r_1 \times r_2 > 1$ в каждом случае. Исходя из этого, распределение звеньев во всех сополимерах должно носить статистический характер. Основываясь на величинах констант k_e и констант относительной активности r_1и r_2 можно предположить, что изначально сополимер будет обогащен более активным компонентом, затем по мере расходования активного компонента скорость роста его звеньев будет снижаться, что приведет к обеднению сополимера активным компонентом. Таким образом, в сополимере будет существовать некоторая неоднородность распределения звеньев мономеров по длине макромолекулы.

В общем случае значения констант сополимеризации зависят от многих факторов, важнейшими из которых являются природа сомономеров и растворителя, а также условия проведения процесса. Основываясь на линейности зависимостей, представленных на рисунке 8, можно сделать вывод о том, что сополимеризация изомеров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты является неосложненной.

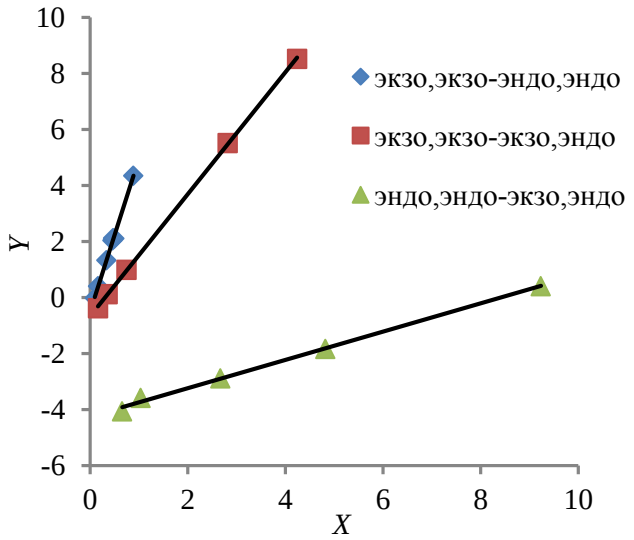


Рисунок 8 - Зависимости $Y = (\frac{M}{1-M})(g - \frac{1-m}{m})$ *от* $X = M^2 \frac{(1-m)}{m\,(1-M)^2}$, *где* g *- отношение молекулярных весов мономеров, сополимеризации изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена*

Исходя из свойств, которыми обладают неосложненные системы, можно сделать вывод о том, что для сополимеризации изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты характерна необратимость реакции роста полимерной цепи, а полимеризация сомономеров протекает только по одному механизму. Так же для исследуемого процесса характерна независимость скорости роста цепи от состава исходной смеси мономеров, гомофазность процесса сополимеризации и независимость констант скорости роста цепи от степени полимеризации и от состава растущей макромолекулы. Кроме того, в условиях метатазисной полимеризации с раскрытием цикла отсутствуют реакции передачи и обрыва кинетической цепи.

Выводы

1. Обосновано использование в качестве критерия для сравнения реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты использование эффективной константы k_e, равной частному наблюдаемой константы k_o, вычисленной из тангенса угла наклона полулогарифмической зависимости, и произведению начальных концентраций мономера и катализатора.
2. Впервые показано, что удлинение алифатического радикала эфирных заместителей норборнен-экзо,экзо-2,3-дикарбоксилатов не оказывает существенного влияния на реакционную способность эфиров, однако вызывает рост энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Включение в молекулу мономера разветвленного алифатического радикала эфирных заместителей приводит к снижению реакционной способности

норборнен-экзо,экзо-2,3-дикарбоксилатов, обусловленному стерическим фактором, о чем свидетельствуют Аррениусовские зависимости.

3. Установлено, что пространственное расположение эфирных заместителей в положениях 2 и 3 норборненового кольца существенно влияет на реакционную способность диметиловых эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, что так же связано со стерическим фактором, определяющим доступность двойной C=C связи мономера для координации на активном рутениевом каталитическом комплексе.
4. Впервые показано, что пространственное расположение эфирных заместителей в положениях 2 и 3 норборненового кольца оказывает влияние на относительную активность 2,3-дикарбометокси-5-норборненов в процессе сополимеризации и не влияет на характер распределения звеньев в получаемых сополимерах. Характер распределения звеньев мономера в сополимере является статистическим, о чем свидетельствуют значения констант относительной активности изомеров, а так же их произведения, сам процесс сополимеризации имеет неосложненный характер.

Список цитируемых источников:

1. . Thiel V., Hendann M., Wannowius K.J., Plenio H. On the Mechanism of the initiation reaction in Grubbs−Hoveyda Complexes// J. Am. Chem. Soc.-2012.-V. 134.-P. 1104−1114.

2. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций. Справочник. М. Химия. 1989. 384 с.

3. Czelusniak I., Heywood J.D., Kenwright A. M., Khosravi E. Investigation of factors affecting ruthenium complexation in ROMP reactions of oxygen-containing norbornene derivatives using Grubbs first generation initiator// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.-2008.-V. 280.-P. 29–34.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1) Аширов Р.В., Земляков Д.И., Ляпков А.А., **Киселев С.А.** Кинетика метатезисной полимеризации 5,6-ди(метоксикарбонил)бицикло-[2.2.1.]гепт-2-енов на оригинальном катализаторе типа Ховейды–Граббса II // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 494-499. – 0,38 / 0,19 п.л.

в переводной версии журнала:

Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., **Kiselev S.A.** Kinetics of the metathesis polymerization of 5,6-Di(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-enes on an original Hoveyda-Grubbs II type catalyst // Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54, Is. 4. – P. 469-474. – DOI: 10.1134/S0023158413040010

2) Ashirov R.V., Zemlyakov D. I., Lyapkov A.A., **Kiselev S.A.**, Vervacke D. The Relative Reactivity of 2,3-Dicarbomethoxy-5-norbornenes in Metathesis Polymerization using the Original N-chelating Ruthenium Carbene Complex // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131, Is. 8. – P. 40130-40137. – 0,56 / 0,28 п.л. – DOI: 10.1002/app.40130

Публикации в других научных изданиях:

3) Аширов Р.В., Земляков Д.И., Ляпков А.А., **Киселев С.А.** Кинетика метатезисной полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды-Граббса // Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных. Томск, 28 октября – 2 ноября, 2012 г. – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. - С. 84-85. – 0,13 / 0,09 п.л.

4) Семакин С.В., **Киселев С.А.**, Аширов Р.В. Синтез диэфиров экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты // Наука и образование без границ: материалы международной научно-практической конференции. Пшемысль, 07-15 декабря, 2013 г. – Пшемысль: Изд-во «Nauka i studia», 2013. – С. 3-4. – 0,13 / 0,07 п.л.

5) **Киселев С.А.**, Семакин С.В., Ляпков А.А., Аширов Р.В. Исследование кинетики метатезисной полимеризации экзо,экзо-дипропил[2.2.1]гепто-5-ен-2,3-дикарбоксилата на катализаторе типа Ховейды-Граббса II методом ЯМР // Полимеры – 2014: сборник тезисов стендовых докладов Шестой всероссийская Каргинской конференции. Москва, 27-31 января, 2014 г. – Москва, 2014. – Ч. 1. – С. 373-374. – 0,06 / 0,03 п.л.

6) **Киселев С.А.**, Семакин С.В., Аширов Р.В., Ляпков А.А. Влияние пространственного строения заместителя на реакционную способность 2,3-дикарбобутокси - 5-норборненов в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла на рутениевом катализаторе// Менделеев – 2014: тезисы докладов VIII всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии. Санкт-Петербург, 1-4 апреля, 2014 г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 273-274. – 0,06 / 0,03 п.л.

7) **Kiselev S.A.**, Zemlyakov D.I., Ashirov R.V., Lyapkov A.A. Activity of original Hoveyda-Grubbs II catalyst in ring-opening metathesis polymerization of exo,exo-2,3-dicarbomethoxy-5-norbornene in two different solvents // Catalysis: from science to industry: proceeding of III international scientific school-conference for young scientists. Tomsk, October 26-30, 2014. – Tomsk: Publishing «Ivan Fedorov», 2014. – P. 61. – 0,06 / 0,03 п.л.

Издание подготовлено в авторской редакции
Отпечатано на участке цифровой печати Издательского Дома Томского государственного университета Заказ № 2010 от «21» октября 2015 г. Тираж 100 экз. г. Томск Московский тр.8 тел. 53-15-28