

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

Dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

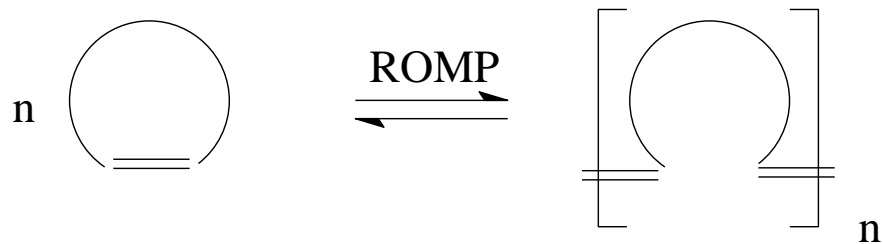
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny PW, ul. Noakowskiego 3
Gmach Chemii, pokój 143

Email: wbuch@ch.pw.edu.pl

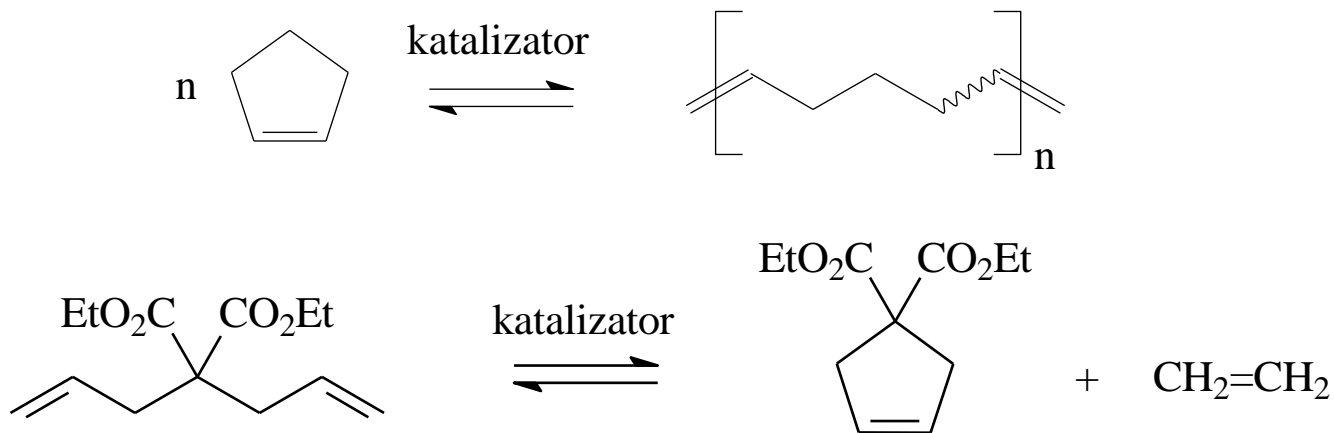
Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

Metateza polimeryzacyjna z otwarciem pierścienia (*ROMP*)



RCM czy ROMP?



kierunek reakcji zależy od:

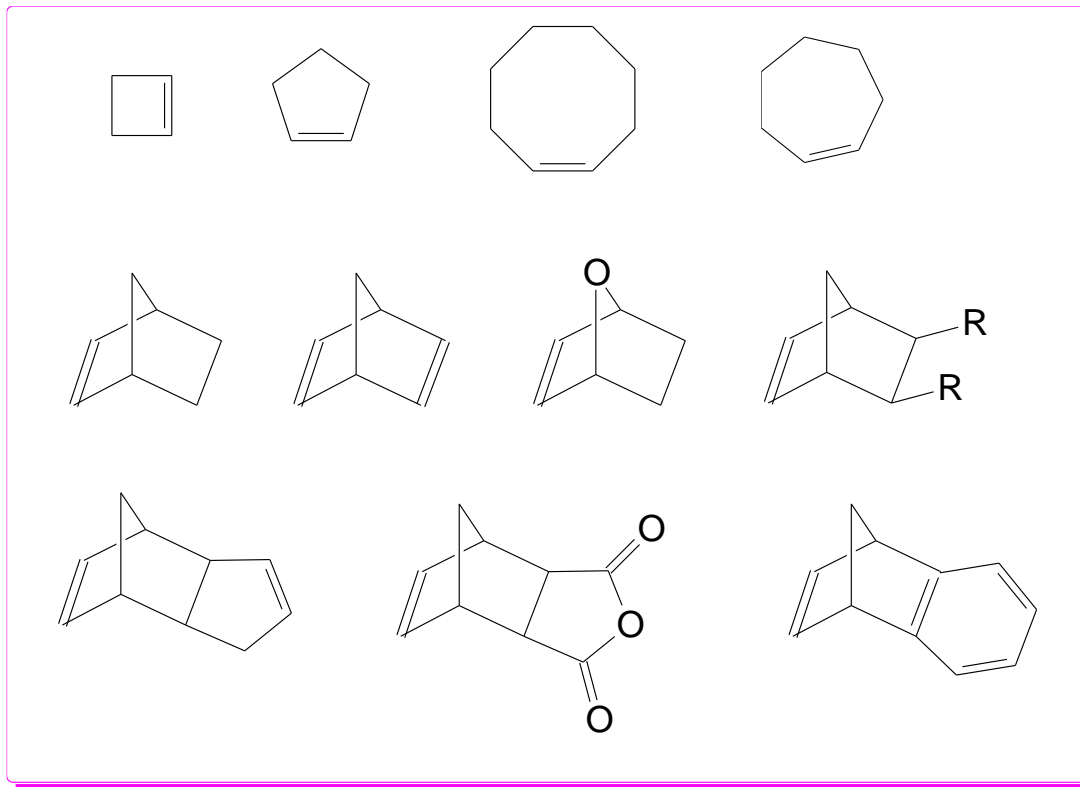
budowy olefiny

warunków reakcji (stężenie, temperatura, ciśnienie)

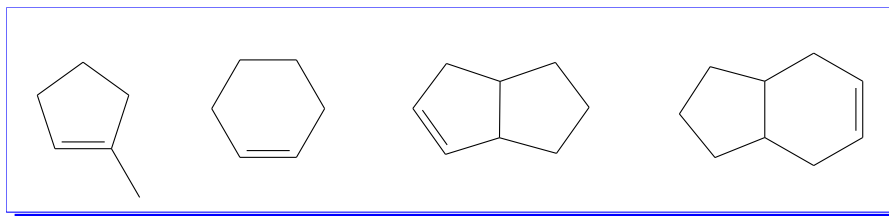
aktywności katalizatora

Metateza polimeryzacyjna z otwarciem pierścienia

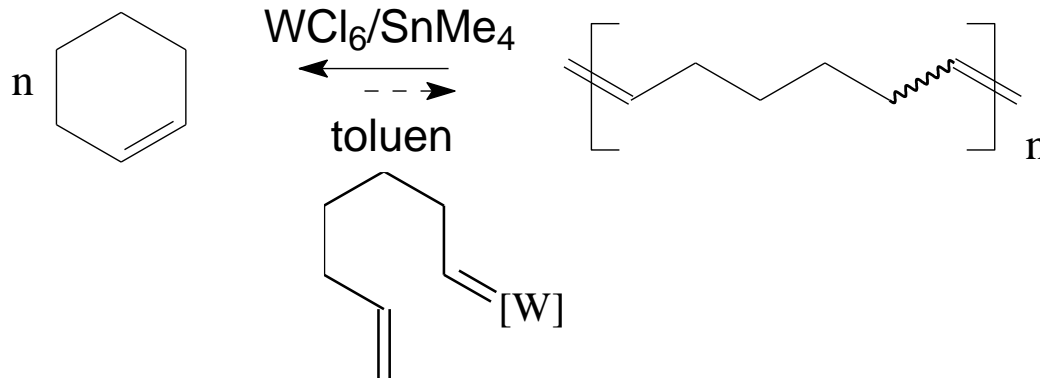
polimeryzacji ulegają olefiny cykliczne, bicykliczne i policykliczne:



nie polimeryzują:



Metateza cykloheksenu?



brak reakcji w temperaturze pokojowej (stężenie 5 M)

ok. 10% konwersji cykloheksenu w $-77\text{ }^\circ\text{C}$

po dogrzaniu do temp. pokojowej ponownie 100% monomeru

rozłożenie katalizatora w niskiej temperaturze pozwala na identyfikację produktów

metatezy: oligomery, stopień polimeryzacji od 2 do 6, mieszanina Z/E

możliwa kopolimeryzacja z innymi olefinami, na przykład z norbornenem; w temp.

pokojowej ok. 20% cykloheksenu w kopolimerze

Polimeryzacje z otwarciem pierścienia

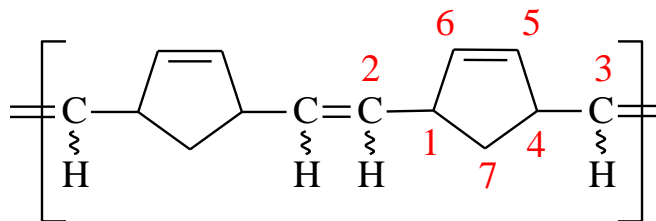
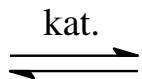
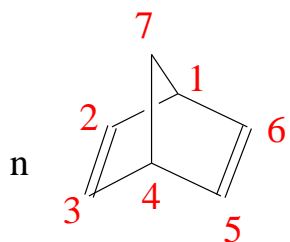
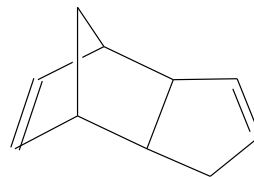
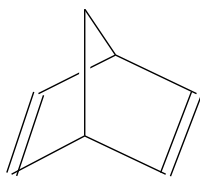
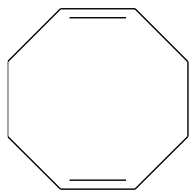
- polimeryzacja z otwarciem pierścienia (*ROP*) dowolnego rodzaju jest termodynamicznie uprzywilejowana dla pierścieni 3-, 4-, 8-członowych i większych
- dla pierścieni 5-, 6-, i 7-członowych możliwość polimeryzacji zależy od parametrów fizycznych (stężenie, temperatura, ciśnienie) i chemicznych (rodzaj podstawników i ich położenie)
- w określonej temperaturze dla każdego monomeru istnieje stężenie $[M]_c$ poniżej którego polimeryzacja nie zachodzi
- podobnie, dla określonego stężenia monomeru istnieje temperatura (T_c) powyżej której polimeryzacja nie zachodzi
- zmiany entropii są niekorzystne w czasie polimeryzacji, zmiany entalpii na skutek usunięcia naprężenia w pierścieniu muszą przewyższać zmiany entropii żeby monomer mógł polimeryzować (ΔG^0 ujemne)

Dane termodynamiczne polimeryzacji cyklicznych alkenów
(ciekłych monomerów do stałych polimerów w temperaturze 25 °C)

monomer	struktura polimeru	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (J/K·mol)	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)
cyklobuten	<i>cis</i>	121	52	105
cyklopenten	<i>cis</i>	15	51.8	0.3
	<i>trans</i>	18	52	2.6
cykloheksen	<i>cis</i>	-2	31	-6.2
	<i>trans</i>	2	28	-7.3
cyklohepten	70% <i>trans</i>	18	37	7
cyklookten	48% <i>trans</i>	13	9	13
cyklooktadien	<i>cis</i>	25	5	19
	<i>trans</i>	33	5	24
norbornen	45% <i>trans</i>	62	50	47

ΔG^0 jest ujemne dla wszystkich monomerów z wyjątkiem cykloheksenu
 polimery *cis* są termodynamicznie mniej trwałe niż polimery *trans*

Monomery z dwoma wiązaniami C=C



*rozpuszczalny
polimer*

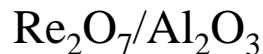
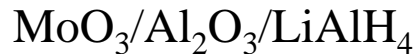


żel

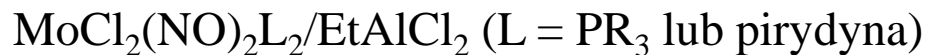
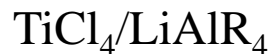
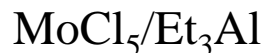
jeżeli w cząsteczce monomeru są dwa wiązania C=C to polimeryzacja drugiego wiązania jest mniej uprzywilejowana termodynamicznie niż pierwszego, ale zachodzi jeżeli stężenie monomeru jest odpowiednio wysokie

Metateza polimeryzacyjna z otwarciem pierścienia

typowe katalizatory heterogeniczne:



typowe homogeniczne katalizatory dwuskładnikowe:



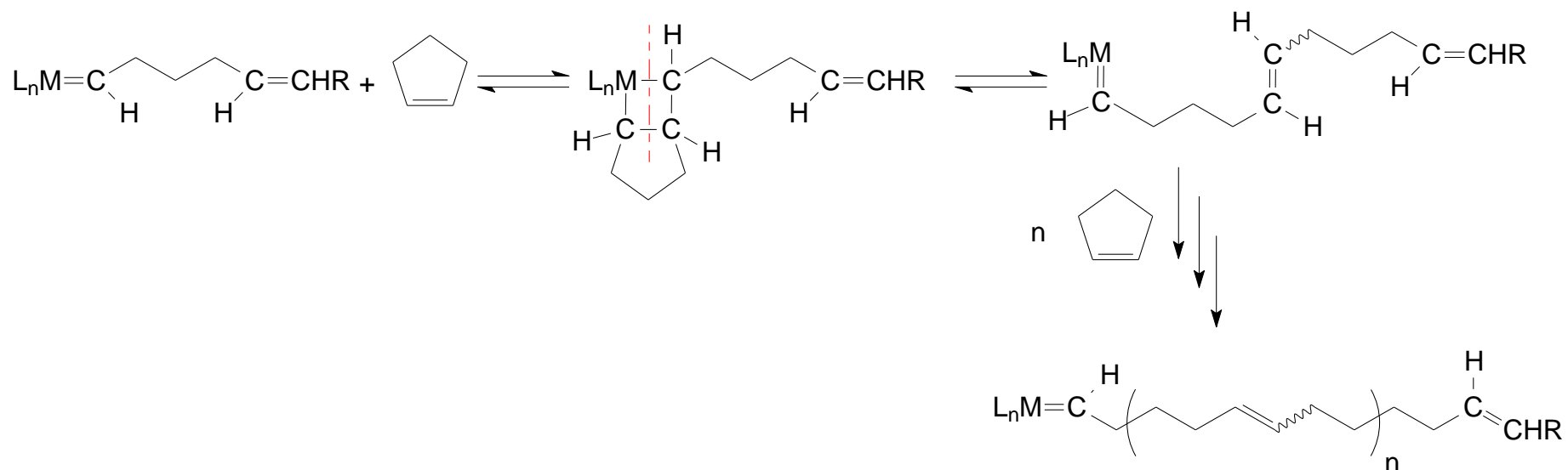
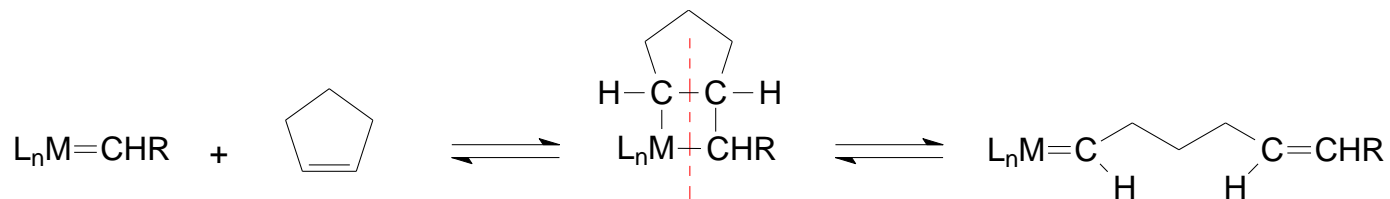
homogeniczne katalizatory jednoskładnikowe:

katalizatory (inicjatory) Schrocka (Mo, W)

katalizatory (inicjatory) Grubbsa „0” ($\text{Ru}(\text{=CH-CH=CPh}_2)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$), I, II i III

generacji oraz większość modyfikacji

Mechanism *ROMP*

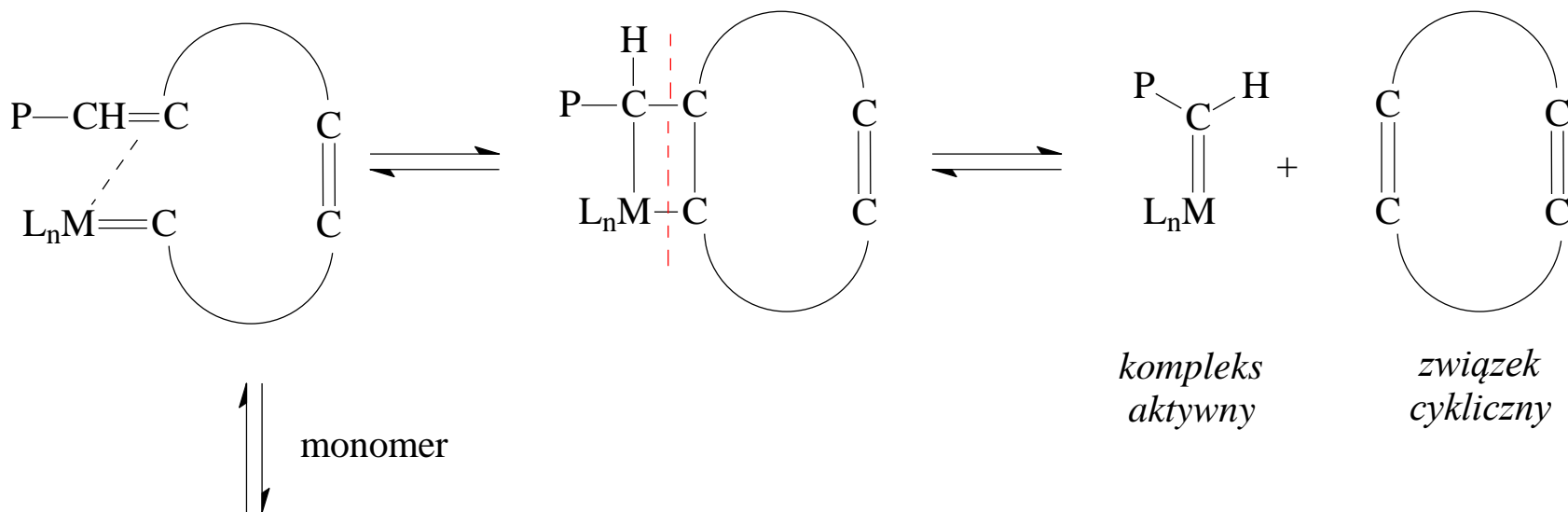


Polimeryzacja żyjąca

w idealnych przypadkach *ROMP* spełnia kryteria polimeryzacji żyjącej:

- szybka i efektywna inicjacja, katalizator/inicjator ilościowo reaguje z monomerem, tworząc aktywny kompleks reagujący z kolejnymi cząsteczkami monomeru
- szybkość inicjacji powinna być porównywalna lub większa niż szybkość propagacji
- propagacja, czyli addycja monomeru do rosnącego polimeru jest nieodwracalna
- nie ma terminacji ani reakcji przeniesienia rosnącego polimeru na inne łańcuchy, po przereagowaniu monomeru można dodać inny monomer i otrzymać kopolimer blokowy typu AB
- masa cząsteczkowa polimeru M_n rośnie liniowo ze stopniem przemiany
- w efekcie można kontrolować masę polimeru, a otrzymany produkt ma niski rozkład mas cząsteczkowych ($M_w/M_n \geq 1.0$)

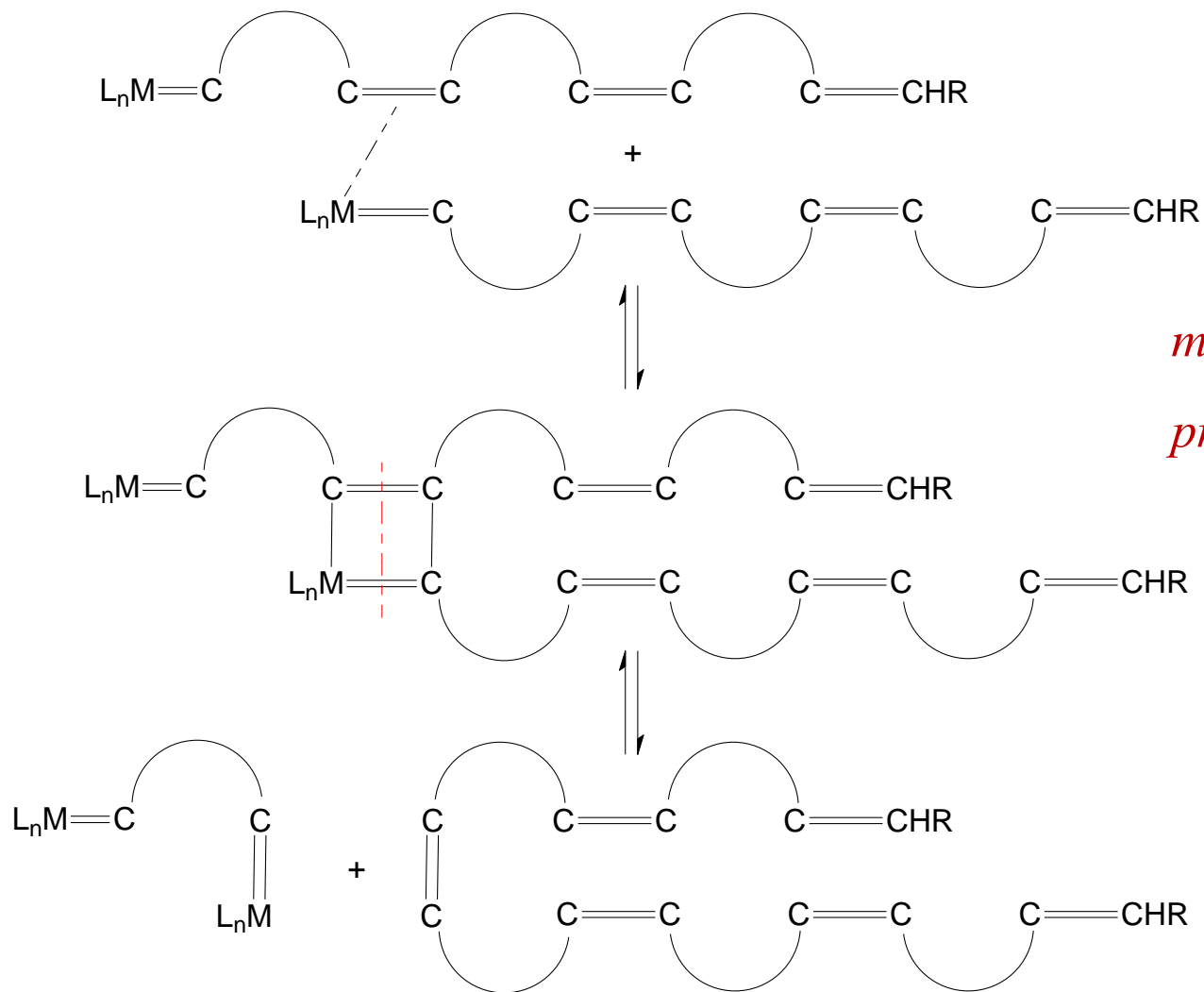
Reakcje uboczne



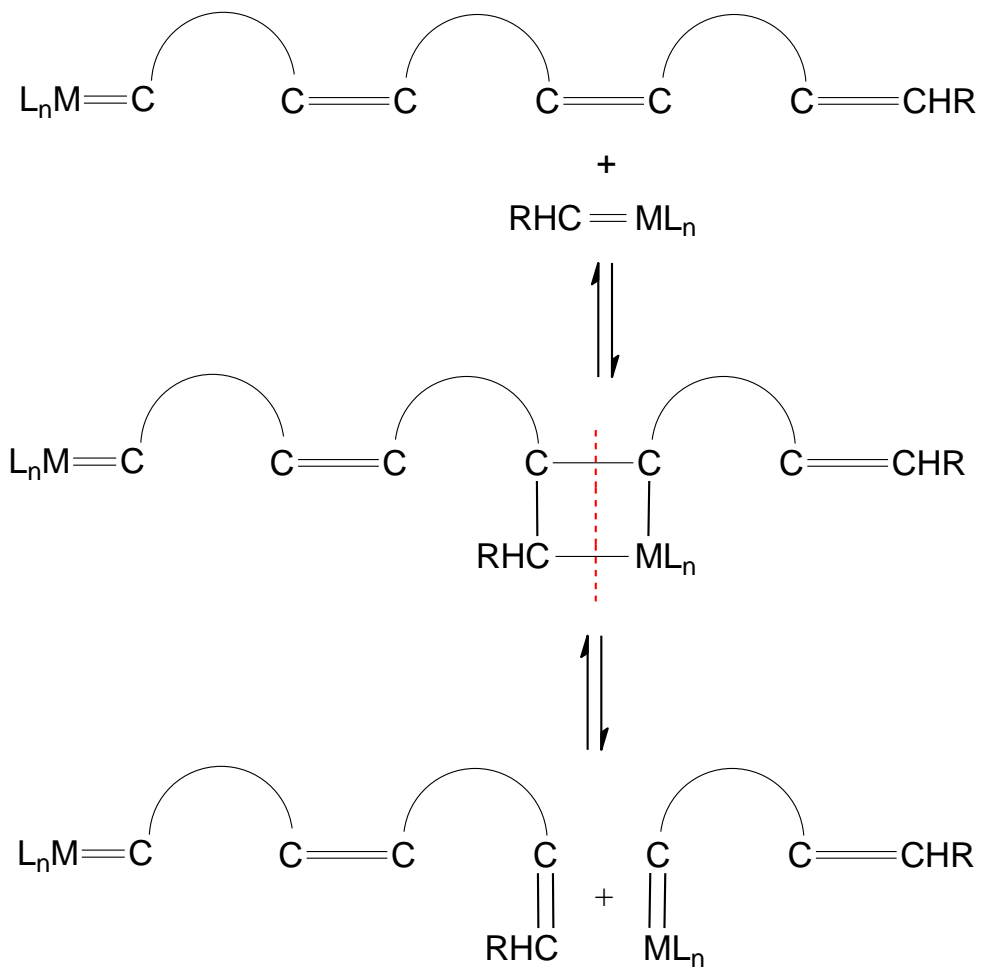
wewnątrzcząsteczkowe

przeniesienie łańcucha (*back-biting*)

Reakcje uboczne



Reakcje uboczne



*reakcja inicjatora z polimerem
(depolimeryzacja)*

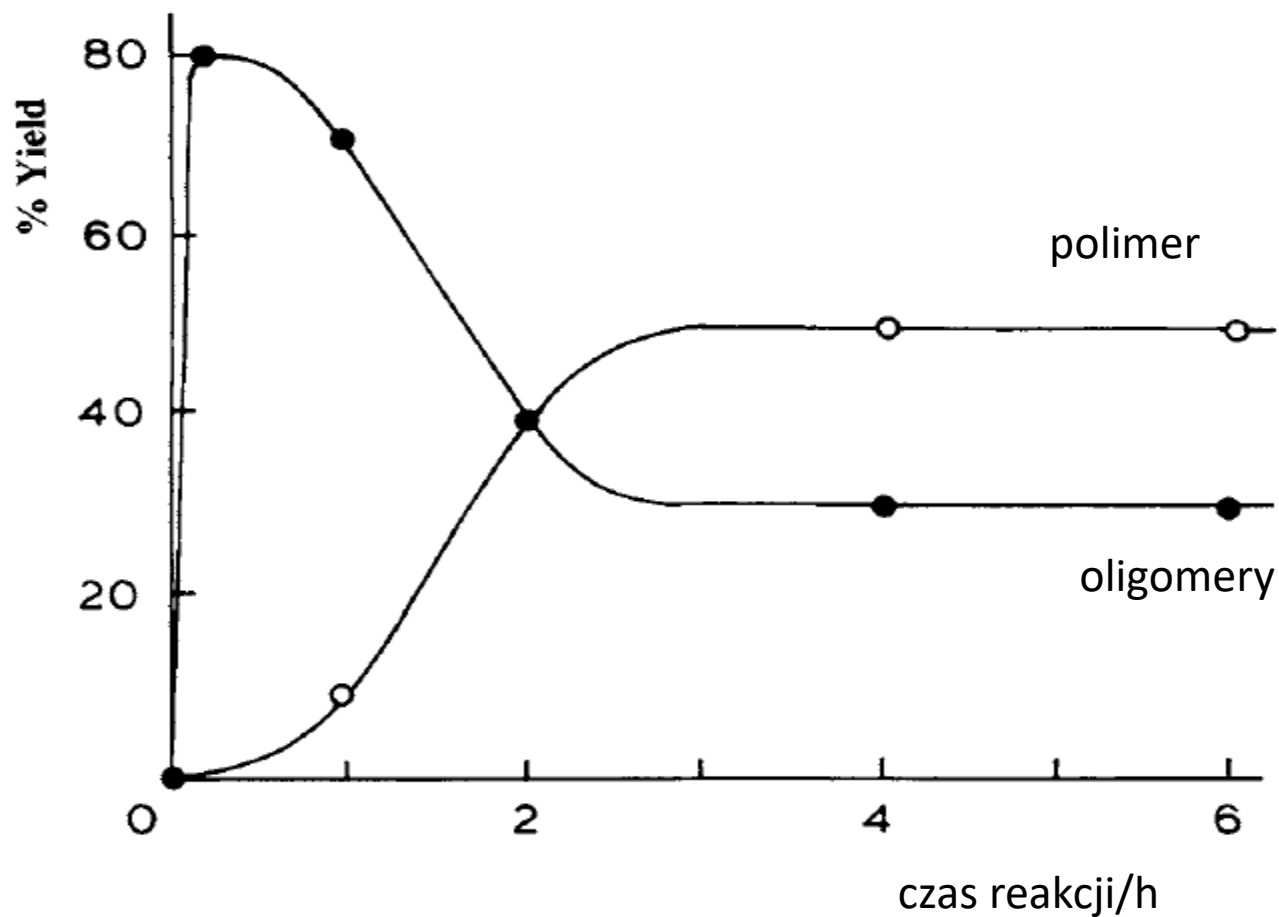
***ROMP* dla katalizatorów wieloskładnikowych**

wiele dwuskładnikowych (niezdefiniowanych) katalizatorów *ROMP* nie spełnia kryteriów żyjącej polimeryzacji ponieważ:

- w środowisku reakcji powstaje kilka rodzajów reaktywnych kompleksów metalu, z których nie wszystkie są aktywne w metatezie
- szybkość inicjacji jest niska w stosunku do szybkości propagacji
- obecność kilku różnych chemicznie aktywnych kompleksów, każdy z nich charakteryzuje się inną szybkością propagacji
- są aktywne mechanizmy przeniesienia łańcucha, takie jak *back-biting*
- zachodzi terminacja wzrostu polimeru na skutek niskiej trwałości centrów aktywnych

w efekcie produkt ROMP zwykle składa się z dwóch frakcji: polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej i cyklicznych oligomerów

Zmiany stężenia oligomerów i polimerów w polimeryzacji dicyklopentadienu



katalizator: $\text{ReCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$, $[\text{M}]_0 = 3 \text{ M}$

Stereochemia *ROMP*

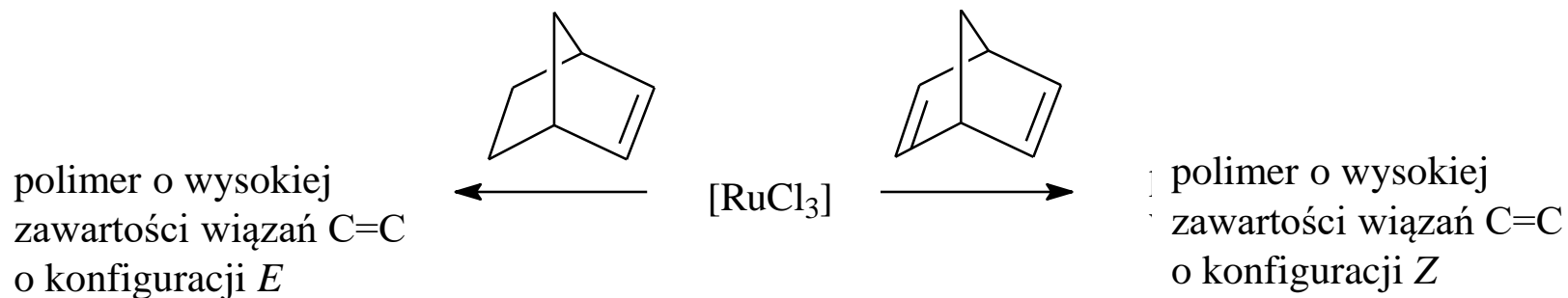
polimery otrzymane w wyniku *ROMP* zawierają wiązania C=C, stosunek *Z/E* jest podstawowym parametrem strukturalnym dla takich polimerów

konfiguracja wiązań C=C polimeru ma wpływ na jego właściwości fizyczne (np. temperaturę topnienia, temperaturę zeszklenia)

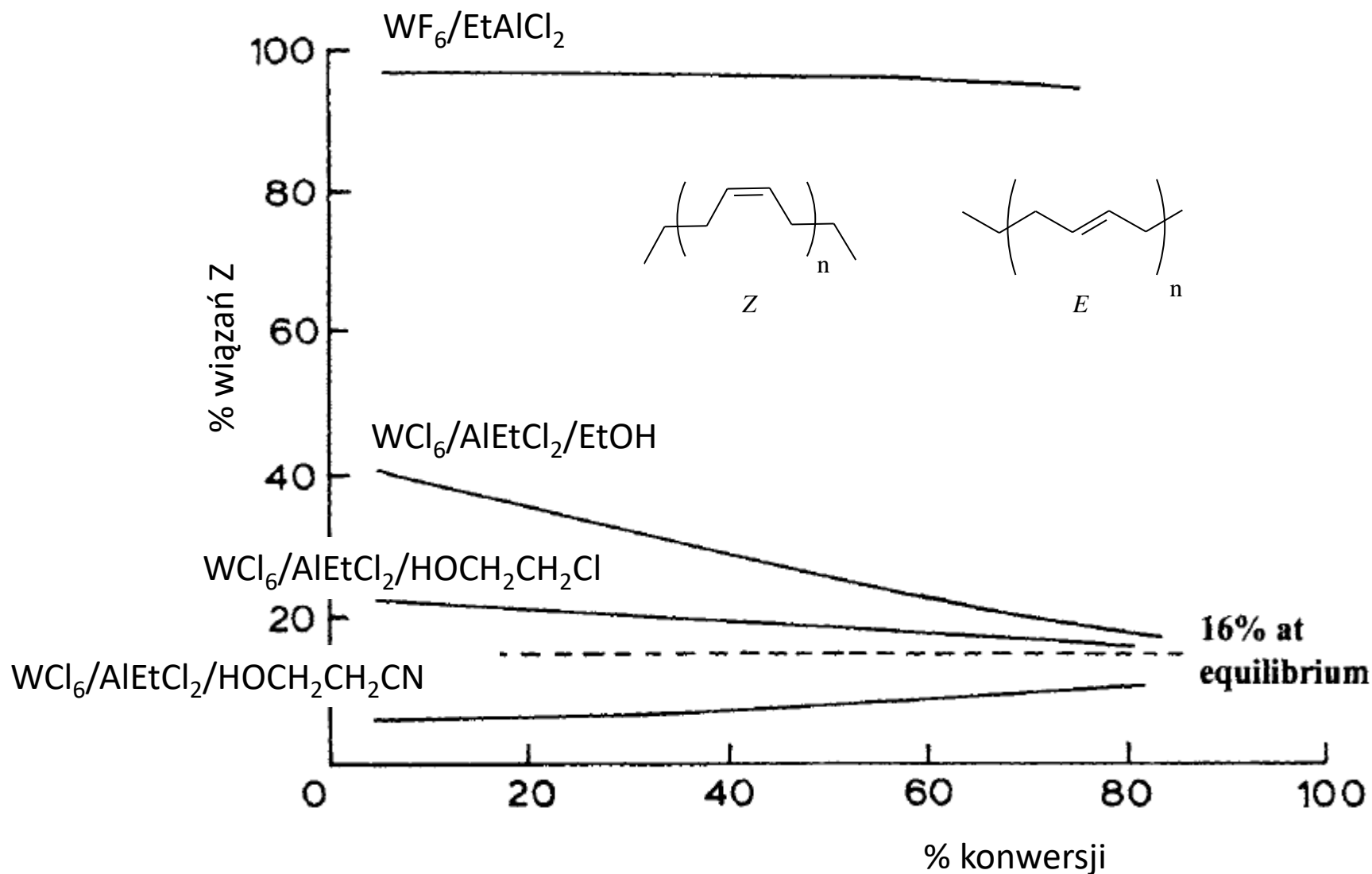
stereochemia *ROMP* zależy od katalizatora, budowy monomeru, warunków reakcji

RuCl_3 jest zwykle stosowany do otrzymywania polimerów o wysokiej zawartości wiązań *E*, ReCl_5 tworzy polimery o wysokiej zawartości wiązań *Z*

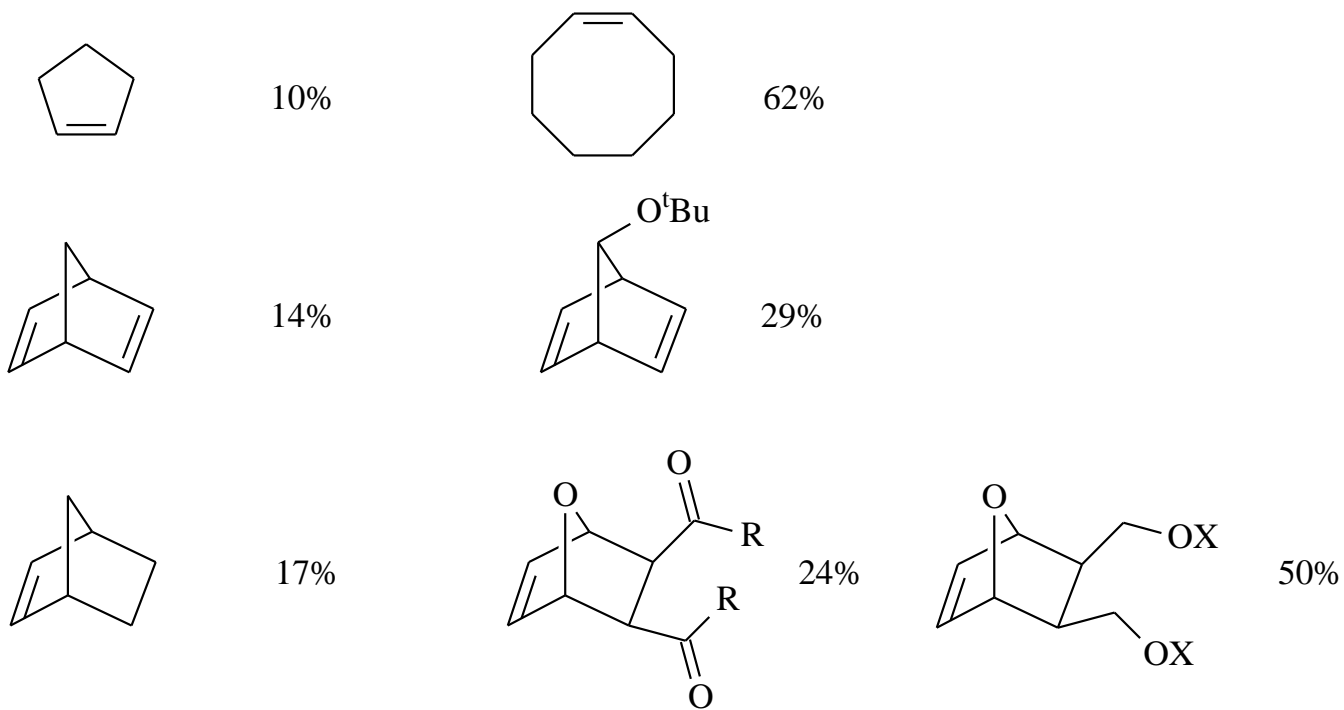
drugie wiązanie podwójne C=C w cząsteczce monomeru może mieć wpływ na mikrostrukturę polimeru:



Wpływ katalizatora i stopnia przemiany na zawartość wiązań Z w polimerze cyklopentenu

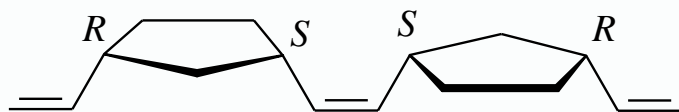


Zawartość wiązań C=C o konfiguracji Z w polimerach otrzymanych z zastosowaniem $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$

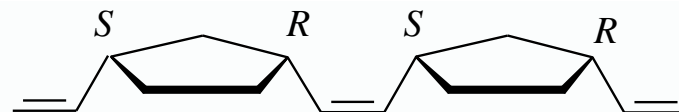


Taktyczność polimerów *ROMP*

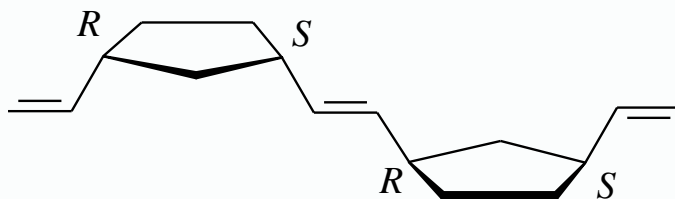
w przypadku prochiralnych lub chiralnych monomerów należy dodatkowo uwzględnić taktyczność polimeru



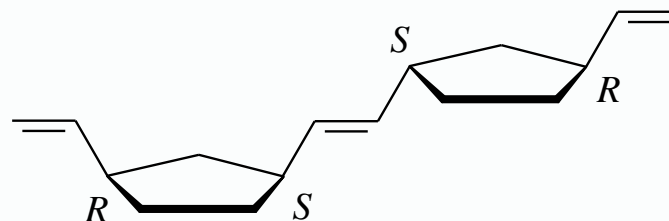
cis-syndiotaktyczny (racemo)



cis-izotaktyczny (meso)



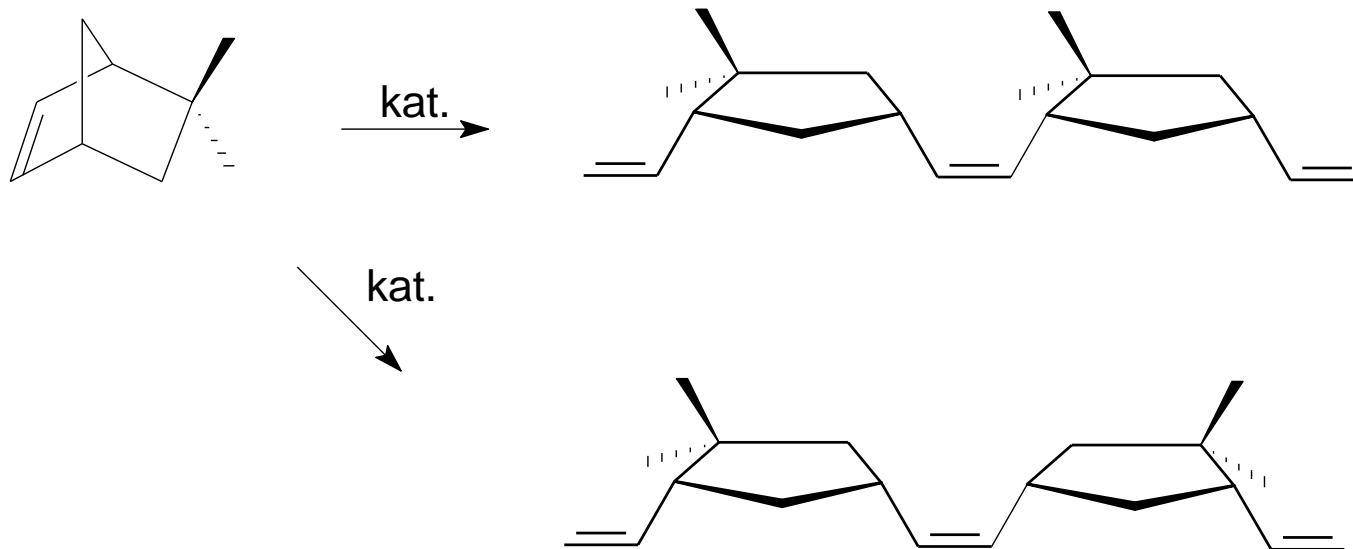
trans-izotaktyczny (meso)



trans-syndiotaktyczny (racemo)

Taktyczność polimerów *ROMP*

dla monomerów z podstawnikami w pierścieniu pojawia się taktyczność typu „głowa do ogona”



Podsumowanie

- *ROMP* jest szczególnym przypadkiem addycyjnej polimeryzacji z otwarciem pierścienia i jest termodynamicznie uprzywilejowana dla pierścieni 3-, 4-, 8-członowych i większych, w przypadku pierścieni 5- i 7-członowych możliwość polimeryzacji zależy od warunków procesu i struktury monomeru, cykloheksen nie ulega *ROMP*
- Polimeryzacji sprzyja wysokie stężenie monomeru i niska temperatura
- Produkty *ROMP* zwykle składają się z dwóch frakcji: polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej i cyklicznych oligomerów
- Polimer *ROMP* zawiera podwójne wiązania C=C, jego właściwości fizyczne zależą między innymi od stosunku *Z/E* tych wiązań