УДК 547-31/-39: 54.022: 544.169/. 176/.183.26

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ γ-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ КИСЛОТНОГО ТИПА

[1]Бондалетов В.Г., [1]Бочкарев В.В., [2]Огородников В.Д., [1]Байкова Н.А., [1]Кухленкова Н.О.

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: bondaletovVG@mail.ru;

[2]Институт химии нефти СО РАН, Томск, e-mail: ovod@ipc.tsc.ru

Изучено комплексообразование γ-метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМС) с катализаторами кислотного типа как первой стадии процесса каталитического образования силановых производных норборнена. С помощью ЯМР ^{1}H-спектроскопии и полуэмпирического метода PM7 исследованы комплексы МПТМС с протонными и апротонными кислотами и установлено, что величина смещения сигналов протонов МПТМС в комплексах зависит от устойчивости образующихся комплексов. Установлены линейные зависимости между расчетными величинами $\ln K_p$ и экспериментальными значениями химического сдвига сигналов протонов метильной группы метакрилового фрагмента МПТМС в комплексах. Методами ЯМР ^{1}H-спектроскопии и квантовой химии показано, что МПТМС с CH_3COOH образует наиболее устойчивый комплекс с координацией протона кислоты по карбонильному атому кислорода, а моно- и трихлоруксусные кислоты – с координацией протона кислоты по группе $–OCH_3$. Установлено, что кислоты Льюиса, за исключением BF_3, могут образовывать комплексы как 1:1, так и комплексы 2:1; в комплексах $TiCl_4$ и $SnCl_4$ координация происходит как по карбонильному атому кислорода, так и по атому кислорода метоксигруппы.

Ключевые слова: γ-метакрилоксипропилтриметоксисилан, комплексы, карбоновые кислоты, трифторид бора, тетрахлорид титана, тетрахлорид олова

COMPLEXATION γ-METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE WITH THE CATALYST OF THE ACID TYPE

[1]Bondaletov V.G., [1]Bochkarev V.V., [2]Ogorodnikov V.D., [1]Baykova N.A., [1]Kukhlenkova N.O.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: bondaletovVG@mail.ru;

[2]Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, e-mail: ovod@ipc.tsc.ru

Study complexation γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) with the catalysts of acid type as first stage of process of catalytic formation of silane derivatives of a norbornene. By means of nuclear magnetic resonance of ^{1}H-spectroscopy and the semi-empirical PM7 method the MPTMS complexes with proton and aprotonny acids are investigated and it is determined that the size of shift of signals of protons of MPTMS in complexes depends on stability of the formed complexes. Linear dependences between the calculated values $\ln K_p$ and experimental values of chemical shift of signals of protons of methyl group of a methacrylic fragment of MPTMS in complexes are established. By the nuclear magnetic resonances methods of ^{1}H-spectroscopy and quantum chemistry it is shown that MPTMS with CH_3COOH forms the steadiest complex with coordination of a proton of acid on carbonyl atom of oxygen, and mono- and trichloroacetic acid with coordination of a proton of acid on group $–OCH_3$. It is found that Lewis acids, except for BF_3, can form complexes as 1:1, and complexes 2:1; in the $TiCl_4$ and $SnCl_4$ complexes coordination happens both on carbonyl atom of oxygen and on oxygen atom of methoxy group.

Keywords: γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane, complexes, carboxylic acid, boron trifluoride, titanium tetrachloride, tin tetrachloride

В настоящее время интерес к карбоциклическим соединениям норборненового типа значительно вырос в связи с тем, что наличие цис-ориентированного непредельного напряженного углеводородного скелета позволяет рассматривать их как потенциальные полифункциональные мономеры. Существует теоретическая и практическая возможность и необходимость получения полимеров с реализацией различных механизмов полимеризации. Полимеризация непредельных напряженных циклов, к которым относятся норборненовый или циклопентеновый циклы, может протекать как по метатезисному механизму с раскрытием цикла и образованием углеводородной цепи с регулярным расположением двойной связи, так и по аддитивному с раскрытием двойной связи и образованием линейного полимера имеющего в цепи напряженный насыщенный цикл (рис. 1).

Одним из наиболее распространенных подходов к синтезу производных норборнена являются реакции 1,4-присоединения диенофилов к сопряженным кратным связям циклопентадиена (ЦПД) [5], позволяющие получать как карбо-, так и гетероциклические соединения [8, 6, 14]. Механизм

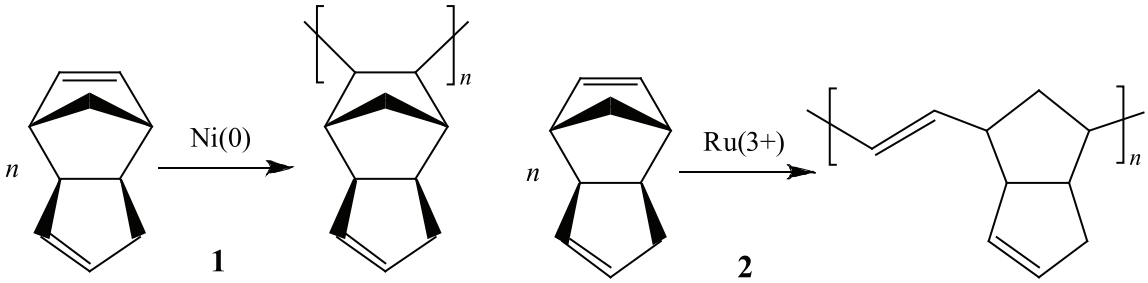

Рис. 1. Схема реакции полимеризации дициклопентадиена:
1 – аддитивный механизм; 2 – метатезисный механизм с раскрытием цикла

реакций Дильса – Альдера предполагает образование эндо- и экзо-стереоизомеров и их соотношение определяется различными внутренними и внешними факторами, в том числе термодинамическими параметрами образующихся соединений [5, 7].

Исследованию каталитических реакций 1,4-присоединения различными соединениями, в том числе протонными и апротонными кислотами, посвящен ряд работ [16, 13, 15]. На результат реакции (выход аддуктов, соотношение изомеров) в значительной мере влияют используемые растворители, молекулы которых, вероятно, являются составной частью каталитического комплекса [7, 11]. Исследования каталитических реакций ЦПД с различными диенофилами, имеющими в своей структуре одну или более функциональных групп или гетероатомов, являются более актуальными ввиду своих обширных синтетических возможностей.

Такими структурами, в частности, являются непредельные соединения с силановой группой, как связанной с двойной связью, так и связанной через мостиковый фрагмент. Интерес к силановым непредельным соединениям связан с разными причинами, в частности с использованием их в качестве мономеров для получения полимерных газопроницаемых селективных мембран, а также для получения новых агентов для сшивки полиолефиновых композиционных материалов. Отличием норборненовых производных от существующих сшивающих агентов является наличие циклоолефиновой двойной C=C связи, обуславливающее возможность полимеризации и сополимеризации по катионному механизму. Такая возможность предполагает создание новых сополимерных термопластичных материалов, сшивающихся при гидролизе водой или водными растворами.

Одним из способов получения производных норборнена, имеющих в 5-положении заместители, содержащие силоксановые функциональные группы – $Si(OR)_3$ являются реакции между ЦПД и g-метакрилоксипропилтриметоксисиланом, катализируемые протонными и апротонными кислотами.

В работе [1] было экспериментально показано, что скорость реакции между МПТМС и ЦПД и выход продукта сополимеризации зависит от типа используемого катализатора, его способности к комплексообразованию с исходными мономерами.

Изучение строения органических соединений и механизма реакций тесно связано с использованием квантово-химических расчетов, позволяющих оценить электронное строение и геометрию молекул, суммарные заряды на атомах, энтальпию образования, изменение кратности двойной связи мономера в результате вхождения его в состав донорно-акцепторного комплекса. В комплексах мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой перераспределение электронной плотности на атомах углерода двойной связи по сравнению со свободным мономером.

Хорошее соответствие между расчетными по методу PM6 и экспериментальными данными отмечалось при интерпретации ЯМР ^{1}H спектров комплексов эфиров метакриловой кислоты с $TiCl_4$ [2, 3]. При изучении особенностей и механизма взаимного влияния атомов в комплексных хлорсодержащих соединениях Sn с успехом были использованы полуэмпирический метод PM3 [4] и неэмпирические методы квантовой химии [12]. Анализ экспериментальных данных по ЯКР ^{35}Cl спектрам комплексов элементов IVA группы с расчетами различными методами квантовой химии показал [12], что целесообразно использовать метод RHF/6-31G(d), который дает наилучшее соответствие с экспериментальными данными при вычислении частот ЯКР ^{35}Cl и параметров асимметрии градиента электрического поля на ядрах ^{35}Cl. Использование методов более высокого уровня и более затратных (B3LYP и MP2), а также более широких базисных наборов не приводит

к улучшению соответствия между экспериментальными и вычисленными параметрами ЯКР.

В настоящей работе методами ЯМР ^{1}H спектроскопии и полуэмпирического метода PM7 исследованы комплексы МПТМС с протонными и апротонными кислотами как промежуточные соединения в кислотно катализируемой реакции Дильса – Альдера с циклопентадиеном.

Материалы и методы исследования

Уксусную кислоту использовали квалификации «ледяная» без дополнительной очистки. Монохлоруксусную кислоту использовали чистоты 99%, трихлоруксусную кислоту квалификации «хч» 99,5%, трифторуксусную кислоту квалификации «хч» 99% («Acros Organics»). Тетрахлорид титана квалификации «осч» 99,9%. Тетрахлорид олова использовали чистоты 99%. Эфират трехфтористого бора, содержание BF_3 48% («Acros Organics»). g-Метакрилок сипропилтриметоксисилан (Силан А-174 Silquest) 99,9% (Yangzhou Lida Resin Co). Комплексы МПТМС с протонными и апротонными кислотами готовили в мольных соотношениях 1:1 в стеклянных ампулах. ЯМР ^{1}H-спектры измеряли с использованием ЯМР Фурье-спектрометра «AVANCE AV 300» («Bruker»). Растворитель– дейтерохлороформ (99,9%). Внутренний стандарт – ГМДС.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программы MOPAC2016 [17]. Геометрические параметры (длины связей, валентные и торсионные углы), определяющие положение атомов друг относительно друга и относительно реакционного центра, оптимизировали по стандартной процедуре.

Результаты исследования и их обсуждение

При образовании донорно-акцепторного комплекса непредельный мономер – кислота, мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой перераспределение электронной плотности в молекуле мономера по сравнению со свободным мономером. Это, естественно, должно отражаться в изменении ЯМР ^{1}H-спектров соответствующих соединений. На рис. 2 представлен спектр МПТМС и отнесение сигналов его протонов.

В табл. 1 и 2 представлены химические сдвиги сигналов протонов в ЯМР ^{1}H-спектрах комплексов и смещений этих сигналов относительно исходного МПТМС.

При образовании комплексов МПТМС с протонными и апротонными кислотами происходит изменение электронной плотности в молекуле мономера, что отражается в сдвиге сигналов протонов в слабое поле (табл. 1, 2). Образование комплексов подтверждается также изменением окраски раствора при смешивании исходных реагентов, что особенно ярко проявляется для комплексов $SnCl_4$ и $TiCl_4$.

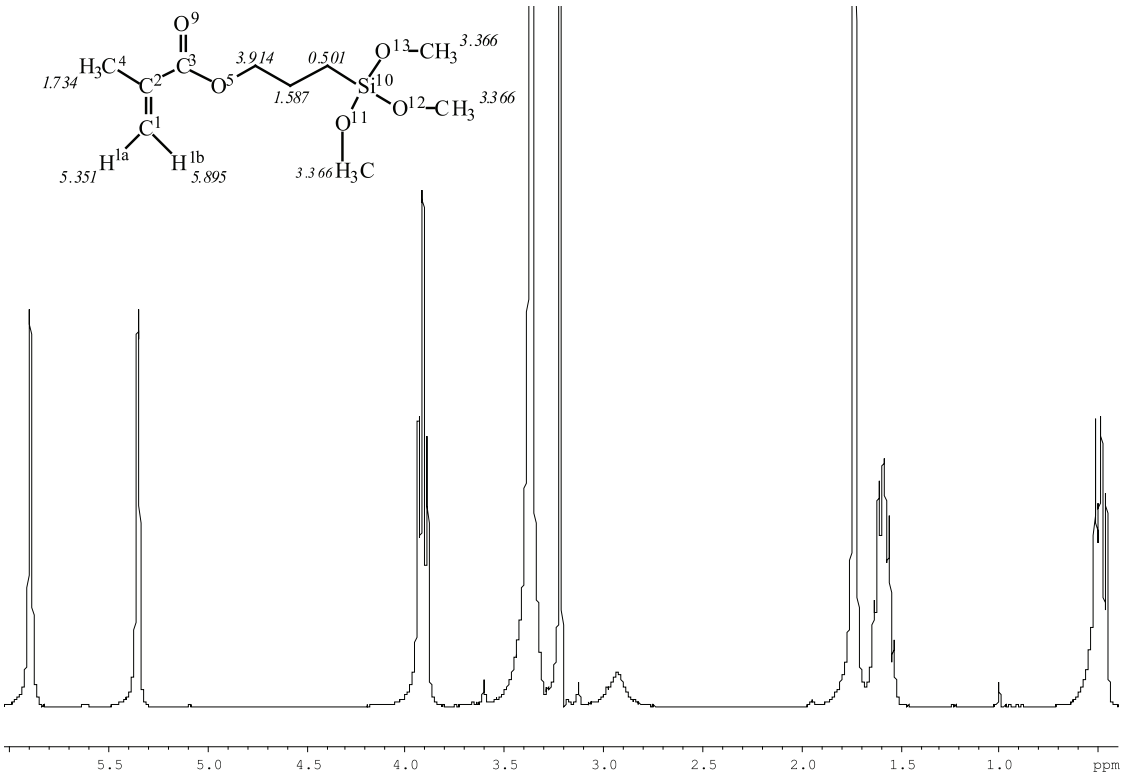

Рис. 2. ЯМР ^{1}H-спектр МПТМС

Таблица 1

Химические сдвиги протонов МПТМС и его комплексов с протонными кислотами

Группа	Химические сдвиги протонов, δ, м. д.						
	МПТМС	МПТМС + $+CH_3COOH$(**1**)	Δδ	МПТМС + $+CH_2ClCOOH$(**2**)	Δδ	МПТМС + $+CCl_3COOH$(**3**)	Δδ
$–C^8H_2–$	0,501	0,595	0,094	0,657	0,156	0,677	0,176
$C^4H_3–$	1,734	1,831	0,097	1,873	0,139	1,883	0,149
OCH_3	3,366	3,468	0,102	3,517	0,151	3,534	0,168
$–C^6H_2–$	3,914	4,013	0,099	4,057	0,143	4,080	0,166
$C^{1a}H_2=$	5,351	5,446	0,095	5,500	0,149	5,529	0,178
$C^{1b}H_2=$	5,895	5,995	0,100	6,046	0,151	6,066	0,171

Таблица 2

Химические сдвиги протонов комплексов МПТМС с апротонными кислотами

Группа	Химические сдвиги протонов, δ, м. д.					
	МПТМС+ + $TiCl_4$(**4**)	Δδ	МПТМС+ + $SnCl_4$(**5**)	Δδ	МПТМС+ + $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$(**6**)	Δδ
$–C^8H_2–$	0,877	0,376	0,690	0,189	0,600	0,099
$C^4H_3–$	1,963	0,229	1,923	0,189	1,866	0,132
OCH_3	3,565	0,199	3,521	0,155	3,426	0,060
$–C^6H_2–$	4,380	0,466	4,170	0,256	4,093	0,179
$C^{1a}H_2=$	5,762	0,411	5,604	0,253	5,508	0,157
$C^{1b}H_2=$	6,375	0,480	6,144	0,249	6,037	0,142

По величине увеличения смещения сигналов протонов соответствующих групп комплексы с протонными кислотами располагаются в ряд:

1 (CH_3COOH) < **2** ($CH_2ClCOOH$) < **3** (CCl_3COOH).

Для апротонных кислот:

6 ($BF_3O(C_2H_5)_2$) < **5** ($SnCl_4$) < **4** ($TiCl_4$).

Причем для комплексов $TiCl_4$ и $SnCl_4$ наблюдается наибольшее смещение сигналов протонов относительно свободного МПТМС. То есть апротонные кислоты оказывают более сильное влияние на перераспределение электронной плотности в молекуле МПТМС, чем протонные кислоты.

Для комплексов МПТМС с протонными кислотами наибольшее смещение сигналов протонов относительно свободного МПТМС наблюдается для метоксильной группы триметоксисилильного фрагмента, $C^{1a}H_2=$ и $C^{1b}H_2=$ винильной группы. Это свидетельствует о возможном участии винильной и метоксильных групп в процессе комплексообразования с протонными кислотами.

Для комплексов МПТМС с апротонными кислотами наибольшее смещение сигналов протонов относительно свободного МПТМС наблюдается для метиленовой $–C^6H_2–$ группы и $C^{1a}H_2=$, $C^{1b}H_2=$ винильной группы. Для метоксильной группы это смещение минимально, по сравнению с сигналами протонов других групп, что говорит о малом участии $CH_3O–$группы в реакции комплексообразования с апротонными кислотами.

Молекула МПТМС имеет несколько реакционных центров, способных к комплексообразованию с кислотами: атом кислорода карбонильной группы, винильная группа, атомы кислорода оксипропильной группы и оксиметильной групп триметоксисилильного фрагмента. Поэтому существует возможность образования комплексов типа $n\varpi$ (n – неподеленная пара электронов карбонильной (эфирной) группы донора, ϖ – вакантная орбиталь акцептора) или $\pi\varpi$ (π – электроны ненасыщенных связей донора). Также следует учитывать, что $TiCl_4$ и $SnCl_4$ могут образовывать комплексные соединения состава 1:1, 2:1 различной пространственной структуры:

тетраэдра, тригональной бипирамиды, октаэдра [9, 10]. Для выяснения особенностей строения образующихся комплексов нами был использован полуэмпирический метод PM7.

Расчеты для комплексов МПТМС с протонными кислотами показали, что карбоновые кислоты образуют наиболее устойчивые комплексы двух типов: с координацией протона кислоты по карбонильному атому кислорода, или по атому кислорода группы $–OCH_3$. Геометрия комплексов представлена на рис. 3, термодинамические характеристики реакции комплексообразования в табл. 3. Комплексы с координацией по винильной группе и по атому O^5 оксипропильной группы являются неустойчивыми.

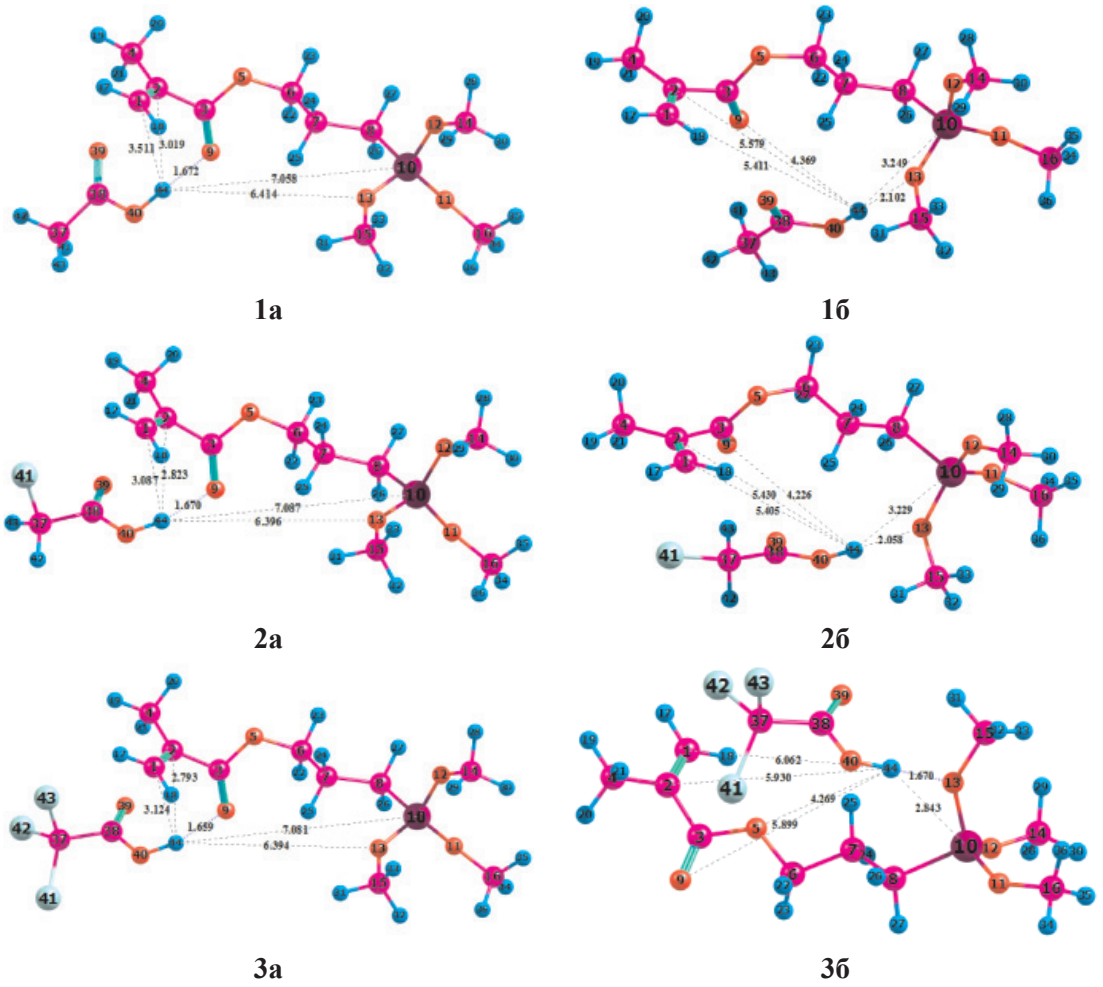

Рис. 3. Геометрия наиболее устойчивых комплексов МПТМС с протонными кислотами: 1 – МПТМС·CH_3COOH; 2 – МПТМС·$CH_2ClCOOH$; 3 – МПТМС·CCl_3COOH; а – координация по атому O^9 карбонильной группы; б – координация по атому O^{13} группы $–OCH_3$

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакции образования комплексов

$$\text{МПТМС} + \text{кислота} \xrightleftharpoons{K_p} \text{комплекс}$$

Комплекс	$\Delta H_{298,r}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,r}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,r}$, кДж/моль	$\ln K_p$
1*а*	–44,25	–143,38	–1,52	0,61
1*б*	–42,73	–155,71	3,67	–1,48
2*а*	–86,78	–173,11	–35,19	14,20
2*б*	–94,61	–190,02	–37,99	15,33
3*а*	–83,32	–166,80	–33,61	13,57
3*б*	–108,61	–203,59	–47,94	19,35

Представленные данные свидетельствуют, что CH_3COOH образует наиболее устойчивый комплекс с МПТМС с координацией протона кислоты по карбонильному атому кислорода. Для комплексов МПТМС с более сильными кислотами ($CH_2ClCOOH$, CCl_3COOH) более устойчивыми являются комплексы с координацией протона по атому кислорода группы $–OCH_3$. Доказательством этому является то, что в ЯМР ^{1}H-спектре комплекса 3 наблюдается расщепление сигнала протонов группы $–OCH_3$ на 2 дуплета: 3,534 м. д. (J = 4,5 Гц) и 3,505 м. д. (J = 5,1 Гц) с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, чего не наблюдается в спектре комплекса 1.

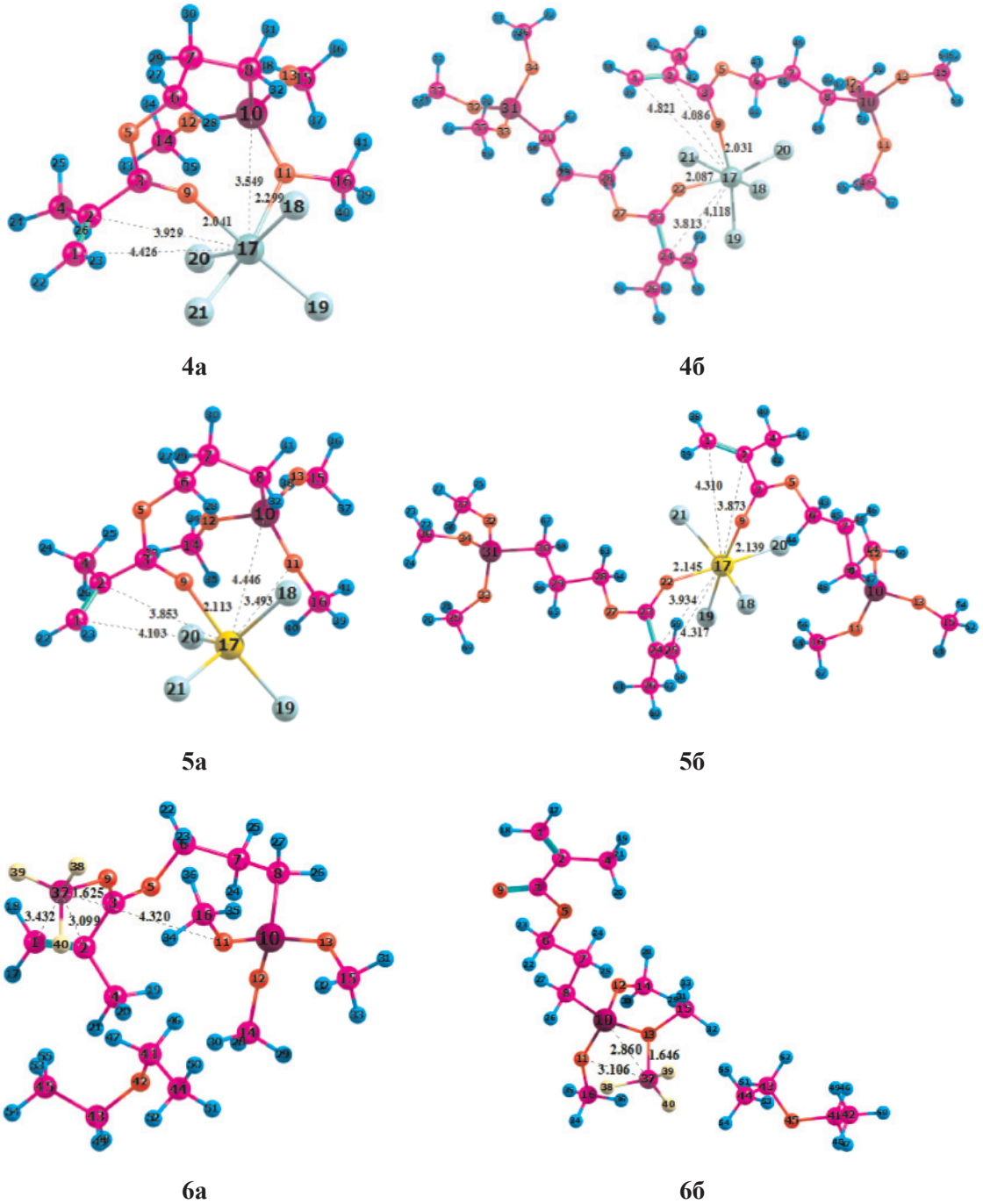

Рис. 4. Геометрия наиболее устойчивых комплексов МПТМС с апротонными кислотами: 4а – МПТМС·$TiCl_4$; 4б – 2МПТМС·$TiCl_4$; 5а – МПТМС·$SnCl_4$; 5б – 2МПТМС·$SnCl_4$; 6а – МПТМС·BF_3...$O(C_2H_5)_2$ (координация по атому O^9); 6б – МПТМС·BF_3...$O(C_2H_5)_2$ (координация по атому O^{11})

Образование водородной связи карбоновой кислоты с группой $–OCH_3$ триметоксильного фрагмента должно очень слабо влиять на изменение электронной плотности винильной группы МПТМС. Расчетное значение суммарного заряда на группе $C^1H_2=C^2(C^4H_3)–C^3≡$ МПТМС меняется следующим образом: МПТМС (0,6415); **1*а*** (0,6849); **2*б*** (0,6879); **3*б*** (0,6524). То есть, трихлоруксусная кислота, несмотря на то, что образует самый прочный комплекс с МПТМС, практически не активирует двойную связь мономера. Отсюда следует вывод, что более сильные кислоты, скорее всего, будут взаимодействовать с группой $–OCH_3$ МПТМС и практически не оказывать никакого каталитического действия на активность мономера.

Расчеты для комплексов МПТМС с апротонными кислотами показали, что эфират трехфтористого бора может образовывать комплексы с МПТМС только состава 1:1, а $TiCl_4$ и $SnCl_4$ – состава 1:1 и 1:2. Геометрия наиболее устойчивых комплексов представлена на рис. 4, термодинамические характеристики реакции комплексообразования – в табл. 4.

$BF_3·O(C_2H_5)_2$ с МПТМС образует устойчивые комплексы с координацией атома бора по карбонильному атому кислорода или по атому кислорода группы $–OCH_3$, причем комплексы с координацией по карбонильной группе являются более устойчивыми. Как и для протоновых кислот, комплексы с координацией по винильной группе и по атому O^5 оксипропильной группы являются неустойчивыми.

Взаимодействие эфирата трехфтористого бора с МПТМС является обменной реакцией, а комплексообразование $TiCl_4$ и $SnCl_4$ с МПТМС являются реакциями присоединения, с изменением координационного числа. Для корректного сравнения результатов по комплексообразованию апротонных кислот, в табл. 4 представлены также расчетные данные по реакции комплексообразования МПТМС с BF_3 (**6*в***).

Сравнение результатов для протонных и апротонных кислот (табл. 3 и 4) позволяет отметить следующие закономерности: реакции комплексообразования кислот Льюиса с МПТМС являются более экзотермичными; кислоты Льюиса образуют более прочные комплексы с МПТМС чем протонные кислоты; кислоты Льюиса, за исключением BF_3, могут образовывать комплексы как 1:1, так и комплексы 2:1.

Представленные в табл. 4 и рис. 4 данные свидетельствуют, что BF_3 и соответственно $BF_3O(C_2H_5)_2$ образуют наиболее устойчивые тетраэдрические комплексы с МПТМС с координацией атома бора по карбонильному атому кислорода. Для комплексов МПТМС с $TiCl_4$ и $SnCl_4$ более устойчивыми являются комплексы с координацией атома металла, как по карбонильному атому кислорода, так и по атому кислорода группы $–OCH_3$. При этом реализуется цис-конфигурация искаженного октаэдрического комплекса. Устойчивость комплексов 1:1 с МПТМС увеличивается в ряду **6*в*** ≈ **5*а*** < **4*а***. Порядки связей $Ti–O^9$ (0,5129), $Ti–O^{11}$ (0,3588) значительно больше порядков связи $Sn–O^9$ (0,2884), $Sn–O^{11}$ (0,0038). Для комплексов трифторида бора порядки

Таблица 4

Термодинамические характеристики реакции образования комплексов с апротонными кислотами

Комплекс	$\Delta H_{298,r}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,r}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,r}$, кДж/моль	$\ln K_p$
4*а****	–155,39	–260,68	–77,71	31,36
4*б***	–239,21	–384,30	–124,68	50,33
5*а****	–116,33	–218,03	–51,35	20,73
5*б***	–191,44	–426,56	–64,32	25,96
6*а******	–75,41	–194,74	–17,38	7,01
6*б******	–30,80	–97,17	–1,84	0,74
6*в****	–102,24	–173,30	–50,60	20,42

Примечания:

$*МПТМС + TiCl_4(SnCl_4, BF_3) \xrightleftharpoons{K_p}$ комплекс (1:1);

$**2МПТМС + TiCl_4(SnCl_4) \xrightleftharpoons{K_p}$ комплекс (2:1);

$***МПТМС + BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \xrightleftharpoons{K_p}$ комплекс $(1:1) + O(C_2H_5)_2$.

связи В–O^9 (**6*а*** 0,4777; **6*в*** 0,5009), В–O^{11} (**6*а*** 0,0; **6*в*** 0,000004). Возможность координации атома металла по одному или по двум центрам основности молекулы МПТМС должна отразиться в разных механизмах передачи электронных эффектов и соответственно влияет на смещение сигналов протонов в ЯМР ^{1}Н-спектрах комплексов, реакционную способность МПТМС. Это находит подтверждение в том, что расчетное значение суммарного заряда на фрагменте $C^1H_2{=}C^2(C^4H_3){-}C^3{\equiv}$ МПТМС для самого прочного комплекса **4*а*** (0,8051) меньше, чем для комплекса **5*а*** (0,8388), но больше заряда для комплексов **6*а*** (0,7593), **6*в*** (0,7320). То есть активация двойной связи МПТМС за счет комплексообразования с апротонными кислотами зависит не только от прочности образующихся промежуточных комплексов, но и механизма передачи электронных эффектов в этих комплексах.

Учитывая все вышесказанное, можно предположить, что химический сдвиг сигналов протонов в спектрах комплексов МПТМС с кислотами зависит от прочности образующихся комплексов, от взаимного расположения этих протонов от центров основности МПТМС (атомы O^9, O^{11}), механизма передачи электронных эффектов. Анализ зависимостей химических сдвигов сигналов протонов в ЯМР ^{1}Н-спектрах комплексов МПТМС с кислотами от расчетных значений $\ln K_p$, зарядов на отдельных атомах МПТМС, суммарного заряда на фрагменте $C^1H_2{=}C^2(C^4H_3){-}C^3{\equiv}$ МПТМС показал, что хорошая корреляция наблюдается только между величинами $\ln K_p$ и смещением сигналов протонов C^4H_3-группы в комплексах, относительно свободного МПТМС. Регрессионные уравнения для комплексов:

с протонными кислотами

$$\ln K_p = 357{,}39 \cdot \Delta\delta^{C^4H_3-} - 34{,}10;$$

$R = 0{,}9995$; (выборка **1*а***, **2*б***, **3*б***);

с апротонными кислотами

$$\ln K_p = 250{,}32 \cdot \Delta\delta^{C^4H_3-} - 26{,}19;$$

$R = 0{,}9992$; (выборка **6*а***, **5*а***, **4*а***).

Эти уравнения позволяют оценить прочность образующихся комплексов МПТМС с кислотами по химическим сдвигам сигналов протонов C^4H_3–группы, что очень важно при выбора катализатора.

В реальных условиях проведения реакции сополимеризации МПТМС с другими мономерами катализатор используется в каталитических количествах, то есть в условиях синтеза реализуется большой избыток мономера по отношению к катализатору. В этих условиях преимущественно образуются комплексы состава 2:1. Как показывают результаты расчета, в этом случае наиболее вероятно образование комплексов состава 2:1 с координацией $TiCl_4$ или $SnCl_4$ по двум карбонильным атомам O^9 разных молекул МПТМС (рис. 4–4***б***; 4–5***б***). Для комплексов состава 2:1 отмечается больший перенос заряда на молекулу акцептора (**4*б*** –0,68344; **5*б*** –0,39163; против **4*а*** –0,5931; **5*а*** –0,20858) и, как следствие, достаточно высокое значение суммарного заряда на фрагменте $C^1H_2{=}C^2(C^4H_3){-}C^3{\equiv}$ МПТМС (**4*б*** –0,794821; **5*б*** 0,819144). Таким образом, $TiCl_4$ и/или $SnCl_4$, независимо от состава образующихся комплексов, активируют молекулу МПТМС, создавая избыточный положительный заряд на фрагменте молекулы, содержащем двойную связь, и могут служить эффективными катализаторами различных процессов.

Выводы

1. С помощью ЯМР ^{1}Н-спектроскопии и полуэмпирического метода PM7 исследованы комплексы МПТМС с протонными и апротонными кислотами и установлено, что величина смещения сигналов протонов МПТМС в комплексах зависит от устойчивости образующихся комплексов.

2. Для комплексов с карбоновыми кислотами и кислотами Льюиса раздельно установлены линейные зависимости между расчетными величинами $\ln K_p$ и экспериментальными значениями химического сдвига сигналов протонов метильной группы метакрилового фрагмента МПТМС в комплексах, что позволяет использовать найденные регрессионные уравнения для оценки устойчивости различных комплексов МПТМС.

3. Методами ЯМР ^{1}Н-спектроскопии и квантовой химии показано, что центрами основности в МПТМС являются карбонильный атом кислорода и атом кислорода CH_3O–группы триметоксисилильного фрагмента. Установлено, что МПТМС с CH_3COOH образует наиболее устойчивый комплекс с координацией протона кислоты по карбонильному атому кислорода, а моно- и трихлоруксусные кислоты с координацией протона кислоты по группе $–OCH_3$.

4. Установлено, что реакции комплексообразования МПТМС с кислотами Лью-

иса являются более экзотермичными, чем с протонными кислотами; кислоты Льюиса образуют более прочные комплексы с МПТМС, чем протонные кислоты; кислоты Льюиса, за исключением BF_3, могут образовывать комплексы как 1:1, так и комплексы 2:1; в комплексах $TiCl_4$ и $SnCl_4$ координация происходит как по карбонильному атому кислорода, так и по атому кислорода метоксигруппы.

Список литературы

1. Байкова Н.А., Кухленкова Н.О, Бондалетов В.Г. Влияние катализатора на выход продукта реакции циклопентадиена и γ-метакрилоилпропилтриметоксисилана по реакции Дильса – Альдера // Химия и химическая технология в XXI веке: мат. XVII Междунар. научно-практ. конф. им. проф. Л.П. Кулева (Томск, 12–15 мая 2016 г.). – Томск, 2016. – С. 533–534.

2. Бондалетов В.Г. Исследование комплексов акриловых эфиров с тетрахлоридом титана // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 318, № 3. – С. 92–96.

3. Бондалетова Л.И. Квантово-химические расчеты комплексов метилакрилата с тетрахлоридом титана // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8/3. – С. 551–555.

4. Варнек В.А., Варнек А.А. О природе изомерного сдвига в комплексах тетрахлорида олова (IV) с органическими лигандами по данным квантово-химических расчетов // Журнал структурной химии. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 1160–1163.

5. Вассерман А. Реакция Дильса – Альдера: пер. с англ. А.И. Могилянского; ред. Л.М. Когана и О.Н. Темкина. – М.: Мир, 1988–1965. – 134 с.

6. Кейко Н.А. Бис(N,N-диметилгидразон)метилглиоксаля: синтез и некоторые реакции // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 81–85.

7. Кисилев В.Д., Шакирова И.И., Коновалов А.И. Внутренние и внешние факторы, содействующие протеканию реакции Дильса – Альдера // Известия РАН. Сер. хим. – 2013, № 2. – С. 290–307.

8. Кисилев В.Д. Синтез и рентгеноструктурный анализ аддукта тиофена в реакции Дильса – Альдера с малеиновым ангидридом // Ученые записки Казанского гос. университета. Серия ест. наук. – 2012. – Т. 154, № 3. – С. 28–34.

9. Кравченко Э.А., Буслаев Ю.А. Электронные эффекты замещения и изменения координационного полиэдра в галогенсодержащих аддуктах непереходных элементов IV группы // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 9. – С. 787–805.

10. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Термохимические характеристики образования некоторых аддуктов тетрахлорида титана как мера прочности донорно-акцепторной связи // Координационная химия. – 1997. – Т. 23, № 11. – С. 812–821.

11. Урядов В.Г., Офицеров Е.Н. Механизм активации органических реакций в растворе // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 23, № 13. – С. 75–85.

12. Фешин В.П. Проблемы координационных соединений элементов IVA группы по данным ЯКР и квантовой химии. – Пермь: Изд-во УрО РАН, 2015. – 362 с.

13. Hilt G., Nodling A. The correlation of Lewis Acidities of Silil trilates with reaction rates of catalyzed Diels-Alder reactions // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – № 35. – P. 7071–7075.

14. Raheem M.A., Tam W. Synthesis of C1-substituted 7-oxanorbornadienes // Synth. Commun. – 2013. – Vol. 14. – № 17. – P. 260–267.

15. Sanjib D., Prodeep P. Catalytic effects of molecular iodine in Diels-Alder Reaction. A density functional theory study // Struct. Chem. – 2011. – Vol. 22. – № 5. – P. 1075–1085.

16. Stefaniak W., Janus E., Michert E. Diels-Alder Reaction of Cyclopentadiene and Alkyl Acrylates in the Presence of Pyrrolidinium Ionic Liquids with Various Anions // Catal. Lett. – 2011. – Vol. 141. – № 5. – P. 742–747.

17. Stewart J.J.P. MOPAC2016, Version: 16.230W // Stewart Computational Chemistry. – URL: http://OpenMOPAC.net (дата обращения 17.10.2016).