

УДК 66.095.26:678.743

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ХЛОРИКЛОПЕНТЕНА-1

*И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, М. И. Черкашин,  
Г. И. Банцырев, А. А. Берлин*

Выявление структурных особенностей поливиниленов и их связи с электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами в значительной мере затрудняется отсутствием хороших методов, позволяющих получать растворимые и стабильные полимеры.

Известно, что при полимеризации ацетилена на катализаторах Циглера — Натта [1] образуются полимеры с системой сопряжения, не растворимые в обычных растворителях. При полимеризации сопряженных диенов [2, 3] в присутствии больших концентраций кислоты образуются растворимые в органических растворителях поливинилены, которые легко окисляются на воздухе.

Недавно нами установлено [4], что 3-хлорцикlopентен-1 (ХЦП) полимеризуется в блоке и в растворе при комнатной температуре с образованием сравнительно стабильных полимеров с алифатической цепью сопряжения ( $n_c = 3—7$ ) в макроцепи [5]. Однако вопрос о механизме образования полиеновой цепи при полимеризации ХЦП до сих пор остается невыясненным.

Для изучения основных закономерностей полимеризации ХЦП нами был применен метод ЯМР высокого разрешения, который позволяет не только проследить за отдельными стадиями процесса, но также и выяснить структурные особенности образующихся полимеров.

Спектры ЯМР были получены на приборе JNM-3H-60 с использованием термостатирующей установки. Изучение полимеризации ХЦП при повышенных температурах (30—70°) в блоке и в растворе (соотношение мономер : растворитель = 1 : 1 (по объему)) проводили в стандартных запаянных (закрытая система) и в незапаянных ампулах (открытая система). Кинетику каталитической полимеризации исследовали в запаянных ампулах при различных концентрациях мономера и катализатора ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (ТХУК)) в растворе. Для исключения влияния кислорода на процесс полимеризации и на образующийся полимер ампулы вакуумировали при  $1,5 \cdot 10^{-2}$  мм и запаивали. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан.

ЯМР-спектр ХЦП, представленный на рис. 1, а, состоит из трех мультиплетов:  $\delta 1,8—2,4$  м.д. —  $\text{CH}_2$ ,  $\delta 4,8$  м.д. —  $\text{CHCl}$ ,  $\delta 5,7$  м.д. —  $\text{CH}$ .

При полимеризации в блоке в открытой системе при 70° (рис. 2, а), в спектре происходят следующие изменения (рис. 1). На начальных стадиях полимеризации в спектре появляются новые сигналы мономерного типа  $\delta 2,75$  м.д. и  $\delta 6,35$  м.д., связанные с образованием в системе циклопентадиена (ЦПД) (см. рис. 1, б — г). Появление в сильном поле сигнала  $\delta 1,2$  м.д. свидетельствует о наличии в системе хлористого водорода. Интенсивность сигнала ЦПД растет во времени и затем остается неизменной, достигнув некоторого равновесного значения. Уменьшение интенсивности сигналов ХЦП ( $\delta 4,8$  и  $\delta 5,7$  м.д.) сопровождается появлением и ростом интенсивности широкого сигнала  $\delta 0,5—3,0$  м.д. насыщенных групп образующегося полимера. По мере накопления полимера появляется и

растет слабый сигнал  $\delta$  4,5 м.д. полимерного типа, относящийся к протонам циклопентановых CHCl-групп.

Количественную оценку изменений концентрации мономера в системе в процессе полимеризации проводили измерением отношений площади сигнала CHCl-групп ХЦП ( $\delta$  4,8 м.д.) к общей площади всех сигналов.

Так как в ходе полимеризации происходит выделение HCl, то ошибка в оценке общей площади сигналов протонов может достичь 20 % при

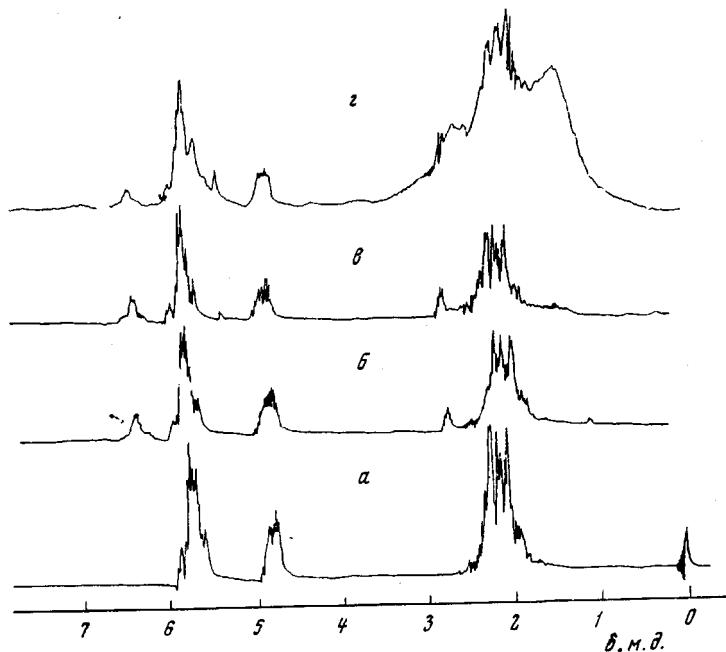


Рис. 1. Полимеризация ХЦП в блоке в открытой системе  
Спектры ЯМР в момент времени (мин.): а — 0, б — 5, в — 30, г — 120

100 %-ной конверсии мономера и полном удалении HCl из системы. Учитывая, что растворимость HCl в CCl<sub>4</sub> составляет 1,8 моль/л [6] и что изучение кинетики проводили при низких степенях конверсии мономера (до 30 %), и, наконец, то, что HCl, вероятно, присоединяется по изолированным двойным связям образующихся макромолекул, можно полагать, что ошибка, связанная с потерей HCl лежит в пределах погрешности опыта.

Кроме всех перечисленных изменений в спектрах, представленных на рис. 1, в, г наблюдается появление узкого мономерного сигнала в области олефиновых протонов  $\delta$  5,25 м.д. На основании сравнения с эталонными системами нами установлено, что этот сигнал принадлежит протонам дициклопентадиена. Интенсивность сигнала дициклопентадиена растет в процессе полимеризации. Однако количество его к концу реакции не превышает 8 %.

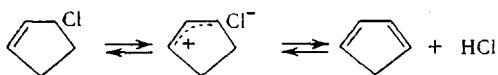
На рис. 2 приведены временные зависимости степени превращения мономера, вычисленные по площадям мономерных и полимерных протонов, для блочной полимеризации в открытой и закрытой системах, а также для полимеризации в растворе.

Наблюдение за ходом полимеризации ХЦП в блоке в закрытой системе показывает, что в течение 25 мин. при 70° и 85 мин. при 50° заметно образование и накопление ЦПД и HCl, затем происходит очень быстро превращение мономера в полимер (рис. 2, в, г).

Полимеризация ХЦП в растворе в CCl<sub>4</sub> при 70° даже в закрытой системе идет очень медленно (рис. 2, б). Степень превращения через 16 час.

не более 15%. Однако и в этом случае в спектрах отчетливо наблюдается образование ЦПД и дициклопентадиена ( $\delta$  5,25 м.д.).

Таким образом, из рассмотрения полимеризации ХЦП в блоке и в растворе видно, что в системе происходит образование ЦПД и HCl, вероятно, вследствие протекания реакции:



Сравнение полимеризации ХЦП в различных условиях (рис. 2) дает основание предположить, что скорость реакции в значительной степени определяется концентрацией HCl в системе.

В то время, как при полимеризации ХЦП в растворе вследствие низкой концентрации HCl в системе реакция протекает чрезвычайно медленно, при полимеризации в блоке в закрытой системе (50—70%) вплоть до степени превращения 20—30% происходит накопление HCl (до 3 моль/л), что приводит к мгновенной полимеризации. Степень превращения при этом достигает 100% (рис. 2, б — г).

При полимеризации в блоке в открытой системе, из которой непрерывно удаляется HCl, наблюдается линейный рост степени превращения во времени.

Циклопентадиен, образующийся при полимеризации ХЦП, частично переходит в бициклопентадиен при диеновой димеризации по Дильсу — Альдеру.

Выделяющийся в процессе реакции HCl не только является катализатором полимеризации, но и модифицирует полимер, присоединяясь по изолированным двойным связям.

При изучении полимеризации ХЦП при повышенных температурах было установлено катализитическое влияние HCl. Поскольку при происходит непрерывное изменение концентрации HCl в системе, то для получения количественных закономерностей полимеризации требуются более тщательные кинетические исследования процесса.

Нами была изучена полимеризация ХЦП в растворе в CCl<sub>4</sub>, катализируемая ТХУК, при различных концентрациях катализатора и мономера в интервале температур 13—40°. Характер изменений спектров ЯМР при полимеризации с добавлением ТХУК аналогичен наблюдаемым для полимеризации без добавления катализатора. Уже на начальных стадиях полимеризации (10—15 мин.) появляются сигналы ЦПД ( $\delta$  2,7 и 6,3 м.д.) и дициклопентадиена ( $\delta$  5,25 м.д.), однако интенсивность этих сигналов низка и накопления этих продуктов в системе не наблюдается. Следует отметить, что в ходе полимеризации вплоть до 50%-ного превращения мономера в полимер происходит перемещение сигнала COOH-группы катализатора в сильное поле от  $\delta$  9—10 м.д. до  $\delta$  6—7 м.д. с последующим возвращением его в слабое поле, что связано с уменьшением концентрации ТХУК на первом этапе и восстановлением на втором и свидетельствует об определяющей роли ТХУК в полимеризационном процессе.

Необходимо указать, что даже при комнатной температуре через несколько часов степень превращения мономера достигает  $\sim 100\%$ .

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения мономера от времени, вычисленная по отношению площадей сигналов мономерных и полимерных протонов:

$$\alpha = 1 - \frac{S_{\text{CHCl}} \cdot 7}{\Sigma S_0},$$

где  $S_{\text{CHCl}}$  — площадь сигнала мономерных протонов группы  $\text{CHCl}$ ,

$$\Sigma S_0 = \Sigma S_t^{\text{полимера}} + \Sigma S_t^{\text{мономера}} = \text{const.}$$

Из рис. 3 видно, что данная зависимость хорошо спрямляется в координатах  $-\lg(1 - \alpha)$ , т. е. Первый кинетический порядок по мономеру подтверждается рис. 4, где наблюдаемая скорость полимеризации, отнесенная к текущей концентрации мономера, не зависит от концентрации мономера в системе.

Однако при изучении скорости полимеризации ХЦП при различных начальных концентрациях мономера выяснилось, что наблюдаемая скорость полимеризации сильно зависит от начальной концентрации мономера (рис. 5). Зависимость скорости полимеризации ХЦП от концентрации ТХУК была исследована при одинаковых начальных концентрациях мономера ( $0,902 \text{ моль/л}$ ) и представлена на рис. 6.

В таблице приведены результаты опытов полимеризации ХЦП при различных исходных условиях. На основании этих результатов можно сказать, что полимеризация ХЦП катализируется не только ТХУК; в процессе участвует также  $\text{HCl}$ , концентрация которого возрастает с увеличением концентрации мономера.

На основании того факта, что кинетические прямые спрямляются в координатах первого порядка, следует, что стационарная концентрация  $\text{HCl}$  достигается уже в самом начале реакции.

С понижением температуры полимеризации относительное увеличение наблюдаемых констант скорости от концентрации мономера быстро падает. Это говорит о том, что вклад катализитического действия  $\text{HCl}$  с понижением температуры уменьшается.

Полученные результаты по изучению термической и катализитической полимеризации ХЦП позволили установить основные закономерности: 1) в условиях реакции ХЦП диссоциирует на цикlopентадиен и  $\text{HCl}$ ; 2)  $\text{HCl}$  является катализатором полимеризации; 3) полимеризация ХЦП протекает лишь при высоких концентрациях кислоты в системе ( $\sim 1 \text{ моль/л}$ ); 4) при низких концентрациях катализатора на разных стадиях полимеризации ХЦП происходит образование продукта димеризации цикlopентадиена по реакции Дильса — Альдера; 5) основные кинетические закономерности полимеризации ХЦП хорошо совпадают с полученными ранее при полимеризации цикlopентадиена [7].

Все это дает основание предполагать, что полимеризация ХЦП протекает через стадию образования цикlopентадиена. Механизм полимеризации цикlopентадиена был изучен Бассерманом [7].

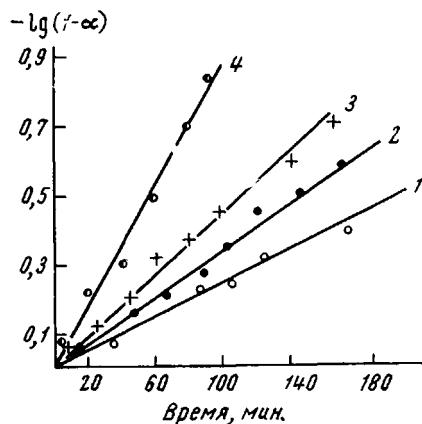


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы для полимеризации ХЦП при различных концентрациях мономера при  $30^\circ$   
Концентрация мономера (моль/л): 1 — 0,88, 2 — 1,522, 3 — 2,155, 4 — 2,640

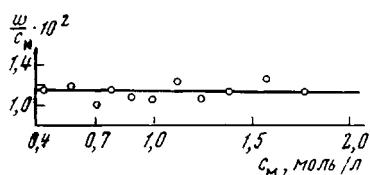


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой скорости полимеризации ( $w$ ) от текущей концентрации мономера ХЦП ( $c_m$ ) при  $30^\circ$ ; начальная концентрация мономера  $2,155 \text{ моль/л}$

циии мономера быстро падает. Это говорит о том, что вклад катализитического действия  $\text{HCl}$  с понижением температуры уменьшается.

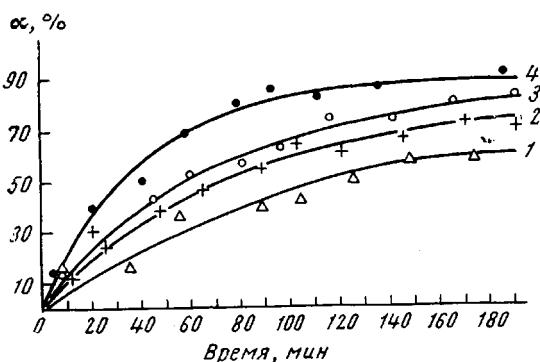


Рис. 5. Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) мономера ХЦП от времени при 30°.

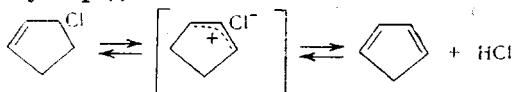
1 — см = 0,88 моль/л, ск = 0,88 моль/л; 2 — см = 1,552 моль/л, ск = 0,79 моль/л; 3 — см = 2,155 моль/л, ск = 0,72 моль/л; 4 — см = 2,64 моль/л, ск = 0,66 моль/л; см — концентрация катализатора

олефиновых протонов димерного эфира (специально синтезированного эфира [8] приведен на рис. 7, б.)

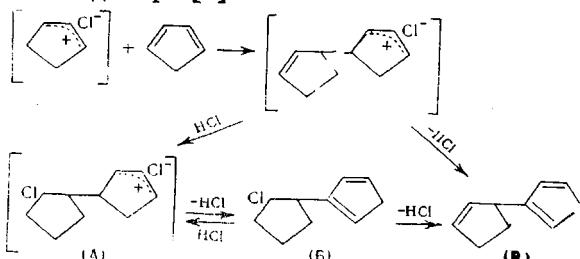
В сильном поле сигналы протонов насыщенных групп димера перекрываются мономерными и полимерными сигналами. Через 20—30 мин. при достижении степени превращения 15—20% появляется широкий сигнал олефиновых протонов полимера  $\delta = 5,5$  м.д., интенсивность которого растет вплоть до окончания полимеризации (рис. 7). Площадь же сигналов димерного эфира растет, достигая через 60—80 мин. равновесного значения и остается далее неизменной. Все это подтверждает высказанное ранее [2] предположение, что полимеризация циклопентадиена протекает через стадию димерного эфира. Однако при изучении полимеризации ХЦП как в блоке, так и в растворе обнаружить сигналы димерного эфира не удалось, возможно вследствие перекрытия их сигналом мономерных олефиновых протонов.

Все это дает основание предполагать, что и полимеризация хлорцикlopентена протекает через стадию образования бицикlopентенильного димера.

Хлорцикlopентен является лабильным соединением и в условиях реакции полимеризации легко отщепляет HCl через стадию карбоний-иона, в котором  $\pi$ -орбиталь принадлежит трем атомам углерода:



Выделившийся циклопентадиен вступает в реакцию с карбоний-ионом с образованием димера [6]:



При сравнительном исследовании полимеризации циклопентадиена и его димерного эфира в присутствии большого избытка ТХУК, а также из рассмотрения свойств полученных продуктов было установлено, что образование полимера протекает через стадию димерного эфира.

Методом ЯМР нами было исследовано поведение циклопентадиена в условиях полимеризации ХЦП.

Как видно из рис. 7, б, в слабом поле наряду с сигналами  $\delta = 5,3$  и 5,8 м.д. бицикlopентадиена уже на первых стадиях появляются сигналы ( $\delta = 5,55$  и 6,10 м.д.). (Спектр

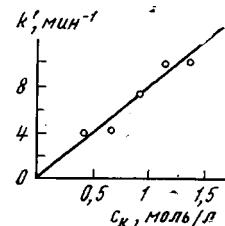
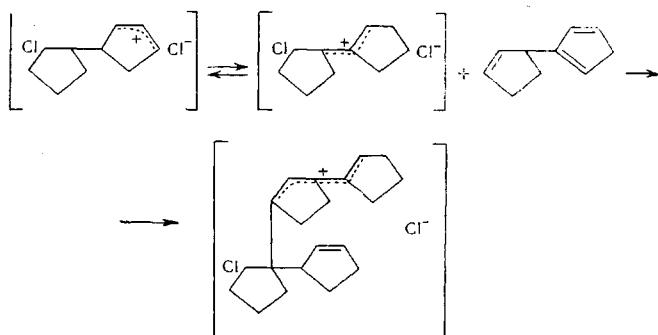


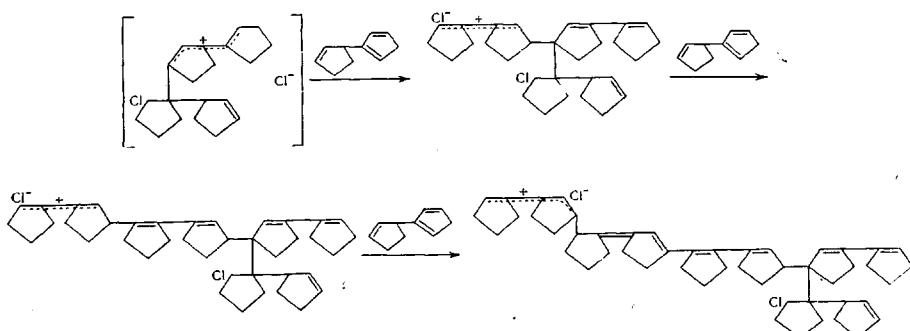
Рис. 6. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации ХЦП от концентрации ТХУК в системе при 20°. Концентрация мономера 0,902 моль/л

Все эти реакции протекают на стадии инициирования.

Реакция роста осуществляется присоединением к карбоний-иону А олефина В:



Карбоний-ион и хлор-ион никогда полностью не освобождаются друг от друга и реагируют с образованием каждого из возможных изомеров, причем все растущие карбоний-ионы являются мезомерными:



Рост цепи сопряжения в растущих карбоний-ионах происходит вследствие миграции протонов в макроцепи. Однако длина блока сопряжения в макромолекуле, вероятно, определяется активностью карбоний-иона. Поскольку с ростом цепи сопряжения наблюдается делокализация положительного заряда и активность карбоний-иона резко падает, прерыв сопряжения будет приводить к восстановлению активности реакционного центра. Таким образом, как и в случае радикальной и ионно-координационной полимеризации, полимерная цепь должна быть построена из отдельных блоков сопряжения. Обрыв цепи происходит вследствие отщепления от макромолекулы HCl с образованием двойной связи.

Следует отметить, что на основании предложенной химической схемы процесса полимеризации трудно объяснить полимеризацию в блоке в закрытой системе, когда степень превращения мономера возрастает от 15—20 до 100 % за короткое время. Вероятно, что в этом случае протекают параллельно с предложенными также менее сложные химические превращения.

Значительная стабилизация макроцепи происходит в результате присоединения HCl по несопряженным двойным связям.

### Экспериментальная часть

3-Хлорцикlopентен-1 (ХЦП) получали по описанной методике [9] и непосредственно перед использованием необходимое количество отделяли перегонкой в вакууме; т. кип. 30—32°/35 мм,  $d_{4}^{19,5}$  1,03997. По литературным данным т. кип. 50°/40 мм,  $d_{15}^{15}$  1,0571.

Циклопентадиен (ЦПД), т. кип. 41–42°,  $d_4^{19,5}$  0,80468, получали из бициклопентадиена мономеризацией последнего при 161–163°. Необходимое количество непосредственно перед использованием отделяли перегонкой в вакууме. По литературным данным [9] т. кип. 42°,  $d_4^{18,6}$  0,80475.

Оба мономера хранили при температуре «сухого льда».

Трихлоруксусную кислоту (ТХУК) очищали перегонкой в вакууме при 103–105°/22 мм.

Четыреххлористый углерод очищали пропусканием через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Каталитическая полимеризация ХЦП и ЦПД. Навеску мономера при помощи шприца вводили в стандартную ампулу для ЯМР-спектроскопии

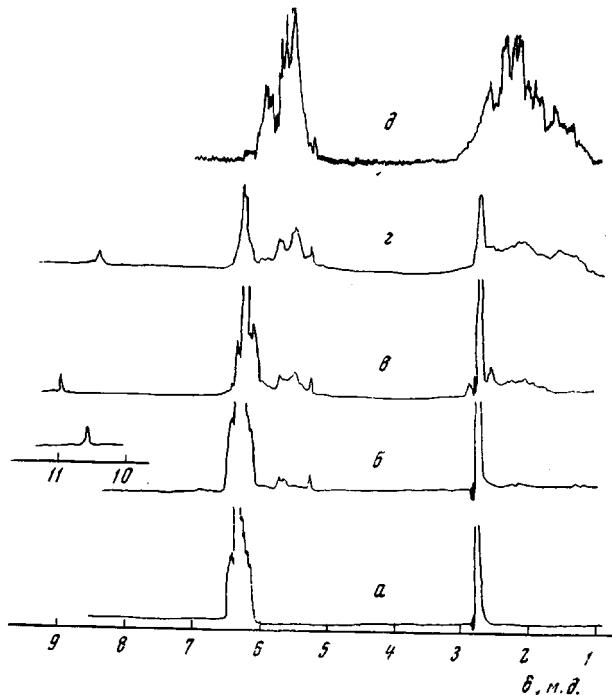


Рис. 7. Полимеризация ЦПД в растворе в  $\text{CCl}_4$  при 20°.  
 $c_m$  и  $c_k = 0,902$  моль/л.

*a* — ЯМР-спектр ЦПД (20%-ный раствор в  $\text{CCl}_4$ ); спектры ЯМР в момент времени (мин.): *b* — 10, *c* — 30, *d* — 100; *e* — ЯМР-спектр 3'-(цикlopента-2,4-диенил)цикlopентилтрихлорацетата (15%-ный раствор в  $\text{CCl}_4$ )

и также шприцем добавляли точный объем (0,5 мл) раствора ТХУК в  $\text{CCl}_4$ . Ампулу немедленно подсоединяли к вакуумной системе и откачивали при замораживании в жидким азотом не менее 30 мин. при 1,5·10<sup>-2</sup> мм. Ампулу отпаивали в вакууме и помещали в резонатор ЯМР-спектрометра. В промежутке между записями спектров ампулу помещали в терmostat, поддерживающий температуру полимеризации. От-

#### Изменение скорости полимеризации ХЦП на $\text{CCl}_3\text{COOH}$ при различных исходных концентрациях мономера и катализатора

Темпера- тура по- лимери- зации, °C	Концен- трация мономера, моль/л ( $c_m$ )	Концен- трация $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , моль/л ( $c_k$ )	$k \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Темпера- тура по- лимери- зации, °C	Концен- трация мономера, моль/л ( $c_m$ )	Концен- трация $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , моль/л ( $c_k$ )	$k \cdot 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
13	0,937	0,937	0,67	30	0,88	0,88	10,9
13	1,72	0,86	0,70	30	1,552	0,79	17,0
13	3,19	0,753	1,24	30	2,155	0,717	24,8
20	0,902	0,414	8,44	30	2,04	0,66	57,6
20	0,902	0,676	6,10	40	0,832	0,832	15,8
20	0,902	0,902	8,20	40	1,449	0,725	28,8
20	0,902	1,13	8,75	40	1,92	0,641	73,0
20	0,902	1,35	7,85	40	2,32	0,575	104,2

счет времени полимеризации начинали с момента первого помещения ампулы в резонатор прибора.

Значения концентраций ХЦП и ТХУК и температуры полимеризации приведены в таблице. Полимеризацию ЦПД проводили при 20°, концентрация мономера 0,902 моль/л, концентрация катализатора 0,902 моль/л.

Термическая полимеризация ХЦП. При полимеризации в закрытой системе 0,5 мл ХЦП помещали в ампулу для ЯМР-спектроскопии, откачивали при замораживании не менее 30 мин. при  $1,5 \cdot 10^{-2}$  мм и отпаковывали в вакууме. При полимеризации в открытой системе ампулы не откачивали и не запаивали. Все спектры ЯМР получены на приборе JNM-3H-60. 3'-(Цикlopента-2,4-диенил)цикlopентилтрихлорацетат получен по методике [8] и имел  $n_D^{25}$  1,5091 (по литературным данным  $n_D^{25}$  1,5085).

### Выходы

1. Для изучения термической и катализитической полимеризации 3-хлорцикlopентена-1 (ХЦП) применен метод ЯМР, позволяющий проследить за отдельными стадиями процесса и выяснить структурные особенности образующихся полимеров.

2. Как термическая, так и катализитическая полимеризации включают быстрые стадии диссоциации ХЦП на HCl и цикlopентадиен и стадию образования бицикlopентенильного производного и медленную стадию полимеризации последнего.

3. Полимеризация ХЦП протекает лишь при высоких концентрациях кислоты в системе ( $\sim 1$  моль/л).

4. Скорость полимеризации зависит в первой степени от концентрации мономера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti. Accad. naz. Lincei Rend., **25**, 3, 1958.
2. P. V. French, L. Roubinek, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1961, 1953.
3. M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 1957, 1967.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Авт. свид. 203 225, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 20.
5. М. И. Черкашин, И. Д. Каляхман, А. Н. Чигирь и А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 366.
6. Справочник по растворимости, Изд-во АН СССР, т. 1, кн. 2, 1962, стр. 994.
7. J. Murguia, L. Roubinek, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1961, 1964.
8. C. F. Blakeley, R. J. Gillespie, L. Roubinek, A. Wassermann, R. F. M. White, J. Chem. Soc., 1961, 1940.
9. G. Kraemer, A. Spilker, Ber., **29**, 552, 1896.

---

### POLYMERIZATION OF 3-CHLORCYCLOPENTEN-1

*I. D. Kalikhman, A. N. Chigir', M. I. Cherkashin,  
G. I. Bantsyrev, A. A. Berlin*

#### Summary

Kinetics and mechanism of 3-chlorocyclopenten-1 polymerization initiated thermally and with trichloroacetic acid have been studied by means of NMR method. The reaction rate is proportional to the first power of the monomer concentration. The probable mechanism of the process is proposed.

---