

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIII

1971

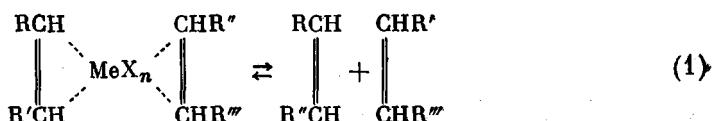
№ 6

УДК 547.313 : 541.124

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ И «ДЕЦИКЛИЗАЦИИ» ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

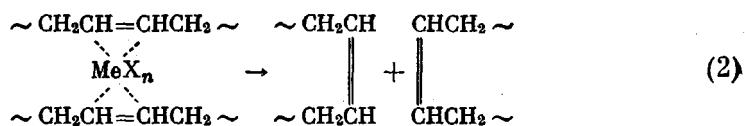
Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных весьма интересной реакции перераспределения двойных связей в олефинах под влиянием гомогенных катализитических систем, содержащих соединения вольфрама и молибдена [1—4]. Эти реакции протекают в соответствии со схемой

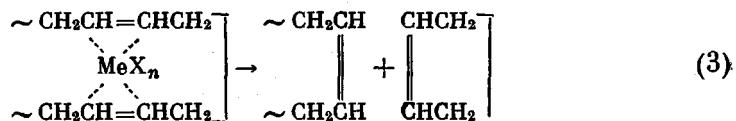


Реакции перераспределения двойных связей в присутствии указанных катализаторов, особенно системы $\text{WCl}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, идут с очень большой скоростью при низких температурах до равновесного состояния. Так, при перераспределении пентена-2 [1] и гексена-2 [4] при комнатной температуре равновесный состав достигается за 1—2 мин. при содержании катализатора 0,01—0,1 мол. % к мономеру. Обычно образуется более сложный состав продуктов, чем это вытекает из уравнения (1), так как те же катализаторы вызывают процесс миграции двойных связей вдоль цепи олефина [4].

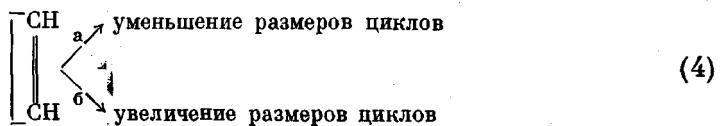
Недавно было показано, что в присутствии подобных катализаторов протекают реакции перераспределения двойных связей и в цепи ненасыщенных полимеров, например полибутадиена [5]. В этом случае возможно протекание реакций как между разными макромолекулами, так и внутри одной молекулы. Межмолекулярная реакция может приводить только к изменению молекулярно-весового распределения без изменения общего количества полимерных молекул в системе, как это иллюстрируется уравнением (2)



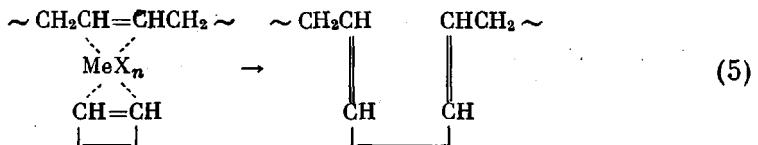
Если же реакция перераспределения протекает внутримолекулярно, то каждый акт должен приводить к деструкции полимерной цепи с образованием циклической полимерной молекулы (уравнение (3))



Дальнейшие реакции с участием полимерных циклов могут вести только к образованию циклических структур (уравнение (4)).



Реакция (4а), аналогичная реакции (3), должна приводить к увеличению числа и уменьшению размеров циклов; межмолекулярная реакция (4б) — к уменьшению числа циклов и увеличению их размеров. Обратный переход циклических структур в линейные возможен только при их взаимодействии с линейными молекулами (уравнение (5))

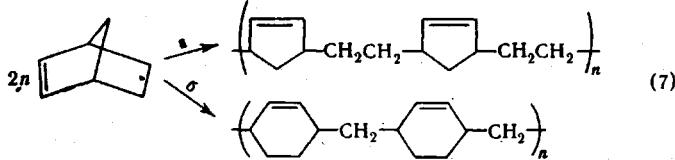
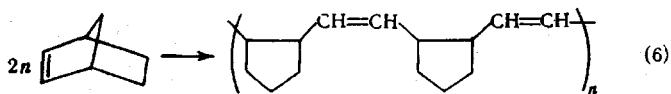


Подобным образом может быть осуществлено вовлечение простейших циклоолефинов в ненасыщенную линейную полимерную цепь. В реакции (5) — каждый акт перераспределения сопровождается уменьшением числа молекул в системе. Все эти реакции (2) — (5) могут протекать одновременно, хотя и с разной вероятностью, в первую очередь в зависимости от концентрации полимера в растворе. В работе [5] было исследовано влияние системы $\text{WCl}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (мольное отношение $\text{Al} : \text{W} = 4$) на превращение 1,4-цикло-полибутадиена в бензольном растворе. Раствор содержал 4% полимера и 0,03 мол. % WCl_6 (по отношению к мономерному бутадиеновому звену). Было установлено, что при 25° через 1 час количество полимерных молекул в системе увеличивается примерно в 100 раз, причем в равновесном состоянии в системе было обнаружено около 1% циклодекатриена (примерно эквимолекулярные количества транс-, транс-, цис- и транс-, транс-, транс-изомеров). Отсюда следует, что линейный полибутадиен при действии катализатора перераспределения двойных связей почти полностью превращается в циклические молекулы с широким спектром молекулярно-весового распределения. В ходе реакции наблюдается частичная изомеризация цис-звеньев цепи в транс-звенья, что создает стерически благоприятные условия для образования циклодекатриена.

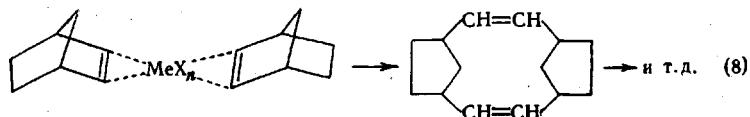
Реакции, протекающие по уравнениям (4б) и (5), предполагают, что раскрытие ненапряженных циклоолефинов с образованием полимерных продуктов представляет собой лишь частный случай реакции перераспределения двойных связей, когда мономером является циклоолефин.

Ненапряженные или почти ненапряженные циклические олефины (цикlopентен, циклооктен, циклодекен, циклооктадиен и др.) полимеризуются с раскрытием цикла в присутствии катализаторов на основе Mo и W [6—9]. Подобная же полимеризация более напряженных циклоолефинов (цикlobутена, бицикло-(4,2,0)октена-7, бицикло-(3,2,0)гептадиена-2,6, а также норборнена) легко протекает не только с указанными катализаторами, но и под влиянием некоторых систем, содержащих Ti, Cr, Zr, а также при действии галогенидов Ru^{3+} , Ir^{3+} и Os^{3+} в полярной среде [10—14]. В работе [6] было высказано предположение, что раскрытие кольца циклоолефина происходит в результате разрыва связи C—C, соседней с двойной, с образованием полимера линейного строения. Наиболее важным доводом в пользу такого механизма служили результаты полимеризации бициклических олефинов (норборнена, дицикlopентадиена и др.). Так, при полимеризации норборнена получался полимер, содержащий в цепи цикlopентановые звенья (уравнение (6)). Если бы процесс раскры-

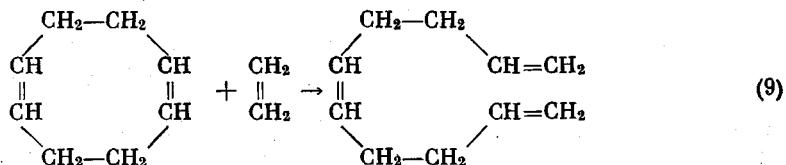
тия цикла протекал по уравнению (7), то полимер должен был содержать циклопентеновые или циклогексеновые звенья



Однако, если полимеризация норборнена протекает по механизму перераспределения двойных связей, то это также приводит к образованию экспериментально установленной структуры звена (уравнение (8)), включающей цикlopентановое кольцо



Сейчас накопился ряд фактов, позволяющих прийти к заключению, что реакция полимеризации циклоолефинов (без потери ненасыщенности) под влиянием указанных выше катализаторов протекает в результате межмолекулярного перераспределения двойных связей, т. е. при этой реакции образуется не линейный, а макроциклический полимер. Можно привести ряд доводов в пользу идентичности реакций перераспределения двойных связей в олефинах и реакций «декликлизации» циклоолефинов. Обе реакции протекают, как правило, на одних и тех же катализаторах. Если реакция полимеризации протекает по уравнению (8), то присутствие в реакционной смеси линейных олефинов должно приводить к резкому уменьшению длины полимерной цепи («ингибирирование» процесса полимеризации циклоолефина) и к образованию линейных продуктов превращения (по уравнению (5)). Действительно, недавно было показано [15], что при взаимодействии циклооктадиена-1,5 с этиленом на катализаторах, содержащих Mo, образуется *n*-декатриен-1,5,9



Аналогичным образом из циклооктена и циклододецена в присутствии этилена были получены α,ω -диолефины [15]. В работе [16] из продуктов полимеризации циклооктена с $\text{WCl}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ были выделены циклоолефины с числом атомов углерода, кратным C_8 , т. е. $(\text{C}_8\text{H}_{14})_n$, где $n = 2, 3, 4$ и т. д. Эти результаты следует рассматривать как серьезный довод в пользу протекания полимеризации по схеме (8). С представлениями о таком механизме процесса согласуется факт отсутствия концевых групп в полимерах циклоолефинов, установленный Натта с сотр. [6].

Поскольку реакция перераспределения двойных связей является обратимым равновесным процессом, полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла должна приводить к набору полимерных циклических молекул, отличающихся размером циклов. При высокой концентрации мономеера должны превалировать реакции роста цепи за счет вовлечения циклоолефина в полимерную цепь. К концу процесса, когда концентрация

полимера в растворе достаточно велика, межмолекулярная реакция перераспределения двойных связей между макроциклами приведет к резкому возрастанию молекулярного веса, чем, по-видимому, и объясняются высокие значения характеристической вязкости образующихся полимеров. В разбавленных растворах, как это следует из данных работы [5], вследствие возрастания вероятности внутримолекулярных процессов перераспределения равновесие должно сдвигаться в сторону уменьшения размеров макроциклов.

Естественно, что реакция перераспределения двойных связей, протекающая в стадии их координации с переходным металлом, должна быть весьма чувствительна к стереохимии реакционного участка олефина. Наличие заместителей у соседнего углеродного атома приводит к понижению активности 3-метилциклогексена [17], 3-метил- и 3-фенилциклооктенов [8] в реакции полимеризации по сравнению с незамещенными циклоолефинами. До настоящего времени ни на одной из известных катализитических систем не удалось осуществить процесс гомополимеризации циклогексена с раскрытием цикла. Возможно, что это связано со спецификой строения циклогексена, в котором только атомы C₁, C₂, C₃ и C₄ находятся в одной



плоскости, а атомы C₅ и C₆ в наиболее стабильном конформационном изомере находятся соответственно ниже и выше этой плоскости, что создает стерические затруднения для одновременной координации двух молекул циклогексена у одного центра.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что катализ в процессах перераспределения двойных связей в олефинах и циклоолефинах протекает в ряде случаев весьма стереоизбирательно. В работах [4, 14] и др. показано, что в начальный период реакции перераспределения образующиеся продукты содержат значительно больше *цис*-изомеров, чем можно ожидать, исходя из термодинамического равновесия. Строение олефиновых звеньев, образующихся при раскрытии циклоолефинов, зависит от природы олефина и состава катализатора. При полимеризации цикlopентена на системе MoCl₅ — AlR₃ был получен *цис*-1,5-полипентенамер, тогда как на WCl₆ — AlR₃ — *транс*-полипентенамер [6]. Однако это не свидетельствует о том, что для катализаторов на основе Mo вообще характерно *цис*-стереорегулирование. Поли-1,7-гептэнамер, полученный в присутствии MoCl₅ — AlR₃, содержал 93% *транс*-звеньев [7]. В недавно опубликованной работе [18] показано, что при полимеризации цикlopентена на катализаторе WF₆ — (C₂H₅)₃Al₂Cl₃ доля *транс*-звеньев в полимере определяется соотношением Al/W. При Al/W = 1 : 2 полимер содержит 15% *транс*- и 85% *цис*-звеньев, а при 7 : 1 — 95% *транс*- и только 5% *цис*-звеньев. Сдвиг в сторону *транс*-структур в данном случае, по-видимому, связан с образованием более восстановленных форм вольфрама. Следует учитывать, что применяемые для реакции перераспределения катализаторы обычно содержат катионо-активные компоненты (WCl₆ алкилгалогениды Al), способные вызывать процесс *цис*-*транс*-изомеризации звеньев в полимерной цепи [19]. Этот же процесс может происходить и в ходе самой реакции перераспределения двойных связей. Все эти реакции сдвигают соотношение *цис*-*транс*-звеньев в сторону равновесия.

Реакции перераспределения двойных связей в олефинах вызываются как крайне восстановленными формами Mo или W (например, W(CO)₆, или Mo(CO)₆ на Al₂O₃; WCl₆ — AlR₃ при большом избытке AlR₃), так и окисленными (WO₃ или MoO₃ на Al₂O₃; WCl₆ — AlBr₃ и т. д.). Сказанное

относится также к полимеризации циклоолефинов. По-видимому, катализический эффект в реакциях перераспределения не определяется непосредственно валентным состоянием металла. Характерно, что в большинстве известных для этой реакции катализаторов (особенно отчетливо это проявляется в гомогенных системах) присутствуют галогениды алюминия. Последние, по-видимому, играют роль электроноакцепторов, комплексующихся с переходным металлом и повышающих его способность к координации с молекулами мономера. Аналогичную роль они играют в процессах стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием катализаторов Циглера и π -аллильных комплексов переходных металлов [20]. Акцепторную функцию алюминийгалоидного соединения могут выполнять и другие группы. В работе [21] показано, что полимеризация циклододекатриена с раскрытием цикла протекает в присутствии продуктов взаимодействия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$ с кислым алюмосиликатом или трихлоруксусной кислотой. Это взаимодействие сопровождается выделением некоторого количества пропилена. При использовании алюмосиликата $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$ полностью переходит из объема на поверхность, по-видимому, образуя с ней химическое соединение $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{WO}$ — аналогично тому, как это было ранее установлено при реакции $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ с алюмосиликатом [22]. Интересно отметить, что этот гетерогенный катализатор при обычной температуре вызывает как процесс полимеризации циклоолефинов, так и процессы перераспределения двойных связей в гексене-1 и полибутадиене, что еще раз иллюстрирует идентичность природы обеих реакций. При использовании трихлоруксусной кислоты одна из аллильных групп $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$ вытесняется трихлорацетатным анионом.

Необходимым условием для проявления катализитических свойств является координация двух молекул олефина (или циклоолефина) у одного реакционного центра, содержащего атом Mo или W. После акта перераспределения происходит «сбрасывание» продуктов реакции с активного центра. В этом смысле рассматриваемые системы аналогичны катализаторам, осуществляющим циклоолигомеризацию диенов (соединения нульвалентного никеля или восстановленные формы галогенидов Ti и Cr). И те и другие системы характеризуются отсутствием σ -связи переходный металл — углерод. Именно наличие такой связи или легкая возможность ее образования в присутствии мономера характерны для катализаторов, вызывающих обычную полимеризацию по C=C-связи. Наиболее активные для перераспределения двойных связей катализаторы не эффективны или малоэффективны в процессах обычной полимеризации.

Заключение

Рассмотрение имеющихся экспериментальных данных приводит к заключению, что процесс «декликлизации» циклоолефинов под влиянием соединений Mo, W и др. металлов протекает по механизму перераспределения двойных связей в линейных олефинах. Реакция приводит к набору находящихся в равновесии циклических полимерных молекул. Ненасыщенные линейные полимеры под влиянием катализаторов перераспределения превращаются в полимерные циклоолефины. Реакции перераспределения двойных связей в олефинах и циклоолефинах в ряде случаев весьма стереоспецифичны в отношении формирования *цис*- и *транс*-структур. Отмечается глубокая аналогия между катализаторами перераспределения двойных связей и катализаторами олигомеризации диенов, состоящая в том, что в обоих случаях активные центры не содержат σ -связи переходный металл — углерод, которая является необходимым условием для обычной полимеризации по C=C-связи.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
14 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4133, 1968.
2. E. A. Zuech, Chem. Comm., 1968, 1182.
3. J. Wang, H. R. Menapace, J. Organ. Chem., **33**, 3794, 1968.
4. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Ю. А. Патрушин, Д. Е. Стерензат, Докл. АН СССР, **195**, 628, 1970.
5. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Ю. А. Патрушин, Докл. АН СССР, **195**, 1388, 1970.
6. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chemie, **76**, 765, 1964.
7. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, Makromolek. Chem., **91**, 87, 1966.
8. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. Polymer. Sci., **5**, A-1, 2209, 1967.
9. P. R. Marshall, B. J. Ridgewell, Europ. Polymer. J., **5**, 29, 1969.
10. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Makromolek. Chem., **56**, 224, 1962.
11. G. Dall'Asta, G. Motroni, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2405, 1968.
12. В. А. Кормер, Т. Л. Юфа, И. А. Полетаева, Б. Д. Бабицкий, З. Д. Степанова, Докл. АН СССР, **185**, 873, 1969.
13. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2337, 1960.
14. F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, J. Polymer Sci., **A3**, 895, 1965.
15. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicer, E. T. Kittleman, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 528, 1970.
16. E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 3286, 1968.
17. G. Dall'Asta, J. Polymer. Sci., **6**, A-1, 2397, 1968.
18. F. Haas, K. Nützel, G. Rampus, D. Theisen, Rubber Chem. and Technol., **43**, 1116, 1970.
19. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, Докл. АН СССР, **123**, 685, 1958; **131**, 830, 1960.
20. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием л-аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.
21. И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1128.
22. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B12**, 566, 1970.

ON THE MECHANISM OF DOUBLE BOND REDISTRIBUTION AND «DECYCLIZATION» OF CYCLOOLEFINES BY TRANSITION METAL COMPOUNDS

B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova

Summary

The conclusion that the polymerization of cycloolefines takes place through ring opening under the influence of Mo, W and other metal compounds by a mechanism of double bond redistribution was made on the basis of known experimental facts. During polymerization a number of cyclic polymer molecules, differing in the size of the ring but which are in equilibrium with each other are formed. Unsaturated linear polymers in the presence of catalysts form polymer cycloolefines during the redistribution reaction. Problems of catalyst stereospecificity in relation to the forming of *cis*- and *trans*-structures were studied. The analogy between redistribution catalysts and diene oligomerization catalyst was noted.