

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

№ 3

1976

УДК 541.64 : 546.8 : 547.514.71

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ WCl_6 СО СПИРТАМИ И АКТИВНОСТЬ
ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЦИКЛОПЕНТЕНА

B. A. Ходжемирров, B. A. Евдокимова, B. M. Чередниченко

Показано, что активность трехкомпонентного растворимого катализатора $WCl_6 + ROH + Al(C_2H_5)_nCl_{3-n}$ при полимеризации циклопентена с раскрытием кольца повышается с увеличением электроноакцепторных свойств алюминийорганического соединения и понижением его восстановливающей способности. С помощью электронных спектров поглощения и данных элементного анализа установлено, что при взаимодействии WCl_6 с избытком этанола образуются этоксихлориды пятивалентного вольфрама. В случае фенола в сравнимых условиях получены феноксихлориды шестивалентного вольфрама, причем степень замещения ионов хлора на феноксигруппы не превышает трех.

В работе [1] указывалось, что в случае полимеризации циклопентена с раскрытием кольца под действием каталитической системы $WCl_6 + ROH + Al(C_2H_5)_2Cl$ растворимость и активность катализатора существенно зависят от мольного отношения спирт / WCl_6 . Учитывая это обстоятельство, мы изучили реакцию WCl_6 с этиловым спиртом и фенолом и, кроме того, исследовали влияние восстановливающей и акцепторной способности алюминийорганического соединения на полимеризацию циклопентена.

WCl_6 марки ч. освобождали от примесей $WOCl_4$ возгонкой последнего в вакууме при $180-200^\circ$. Алюминийорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ содержали не менее 98% основного вещества.

Циклопентен, полученный дегидратированием циклопентанола, сушили гидридом кальция и в вакууме сплавом K-Na. Толуол марки ос.ч. сушили литийэтилом. Этиловый спирт и фенол выдерживали в вакууме над активированными молекулярными ситами марки «Клиносорб 4А».

Реакцию WCl_6 с различными количествами спирта проводили в вакууме в толуольном растворе. Через 30 мин. отгоняли в вакууме все летучие продукты реакции. Полученный нелетучий аллоксихлорид вольфрама и жидкий продукт обрабатывали в вакууме 1 н. раствором $NaOH$; концентрацию хлор-ионов определяли меркуриметрическим методом.

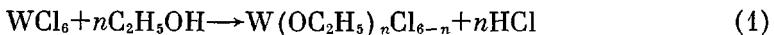
Электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия WCl_6 со спиртом снимали на двухлучевом спектрофотометре «Perkin - Elmer-450» в кварцевых кюветах толщиной 0,1 см. Заполнение кювет проводили в вакууме, в качестве растворителя использовали толуол.

Полимеризацию циклопентена изучали ампульным методом. Процесс проводили при 20° в толуоле в течение 4 час. Полимер осаждали изопропиловым спиртом и высушивали в вакууме. Характеристическую вязкость полученных полимеров определяли в толуоле при 30° . Микроструктуру полипентенилена оценивали по ИК-спектрам в CCl_4 .

Взаимодействие WCl_6 с этиловым спиртом и фенолом при комнатной температуре приводит к образованию этокси- и феноксихлоридов вольфрама соответственно. Относительное количество ионов хлора, содержащееся в аллоксихлориде вольфрама и летучих продуктах реакции в каждом случае, приведено на рис. 1, 2.

Как и следовало ожидать, при увеличении мольного отношения этанол / WCl_6 число ионов хлора в аллоксихлориде вольфрама снижается. Так, при

эквимольном соотношении реагентов с атомом вольфрама после окончания реакции и удаления летучих продуктов связано 4,5 иона хлора, при двухкратном избытке спирта — 3,2 иона хлора, при трехкратном избытке этанола — 2,3 иона хлора. Более низкое содержание хлор-ионов в этоксихлоридах вольфрама по сравнению с ожидаемым означает, что помимо основной реакции $\text{WCl}_6 + n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{6-n} + n\text{HCl}$



имеет место побочная реакция, приводящая к отрыву от атома вольфрама дополнительных количеств ионов хлора.

В работе [2] имеется указание на возможность протекания в определенных условиях реакции распадаmonoалкоксихлорида вольфрама по схеме



Действительно, при длительном взаимодействии эквимольных количеств WCl_6 и этанола из раствора выпадают ярко-оранжевые кристаллы WOCl_4 , которые хуже растворимы в толуоле, чем WCl_6 .

Образование WOCl_4 подтверждается также электронными спектрами поглощения продуктов реакции. Сразу же после смешения эквимольных количеств WCl_6 и этанола основной максимум поглощения WCl_6 328 нм ($\varepsilon_{328}=2,06 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) исчезает и появляется новая полоса 286—290 нм, характерная для этоксихлоридов вольфрама. Если спустя 30 мин. после начала реакции удалить все летучие продукты, а полученный осадок вновь растворить в толуоле, в спектре наряду с максимумом 286—290 нм появляется полоса поглощения 352 нм, характерная для WOCl_4 ($\varepsilon_{352}=0,71 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$). WOCl_4 образуется также при длительном стоянии данной реакционной смеси.

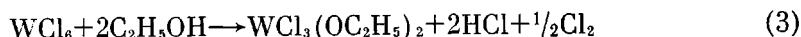
Найденное дробное значение числа ионов хлора, связанных с атомом вольфрама, свидетельствует о том, что реакция (2) в данном случае не идет до конца. На основании результатов анализа нелетучего остатка можно полагать, что в изученных условиях при мольном отношении этанол / $\text{WCl}_6=1,0$ образующийся $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}$ примерно на половину разлагается на WOCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, так как, по данным Хёкера и Джоунса [3], этиловый спирт в этих условиях расходуется полностью. Это предположение подтверждается расчетом концентрации WOCl_4 в реакционной смеси $\text{WCl}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1) на основании электронных спектров поглощения нелетучего продукта реакции.

Распад $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}$ с образованием WOCl_4 обусловлен, по всей вероятности, повышенной склонностью атома вольфрама к образованию кратных связей W=O и W=S [4]. Так, при взаимодействии WF_6 с этанолом и этилмеркаптаном образуются WOF_4 и WSF_4 соответственно [4, 5]. Интересно отметить, что, по мнению авторов этих работ, образование WOF_4 и WSF_4 происходит после замещения двух атомов фтора в *цикло*-положении на этокси- и меркаптогруппы с последующим отрывом молекулы эфира или тиоэфира. Если этоксигруппы находятся в *транс*-положении, образование WOF_4 не имеет места.

Начиная с мольного отношения этанол/ $\text{WCl}_6 \geq 3$, реакция идет примерно до одной глубины (рис. 1), о чем свидетельствует также практическая идентичность электронных спектров поглощения полученных продуктов. При отношениях этанол/ $\text{WCl}_6=2-10$ продукты реакции имеют один довольно широкий максимум поглощения 286—290 нм, интенсивность которого несколько снижается с увеличением избытка спирта. Вероятно, это связано с тем, что образующиеся этоксихлориды вольфрама имеют меньший коэффициент экстинкции, чем сам WCl_6 .

Характерно, что в полученных спектрах отсутствует полоса поглощения 352 нм WOCl_4 . Следовательно, можно предположить, что при избытке спирта дополнительный отрыв ионов хлора идет другим путем. По дан-

ным работы [6], при избытке спирта взаимодействие WCl_6 с этанолом может идти по схеме



При этом образуются этоксихлориды пятивалентного вольфрама.

Полученный нами реакцией WCl_6 с 10-кратным избытком спирта этоксихлорид вольфрама по данным элементного анализа отвечает формуле $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ и имеет довольно интенсивный сигнал ЭПР *, что подтверждает наличие в нем ионов пятивалентного вольфрама.

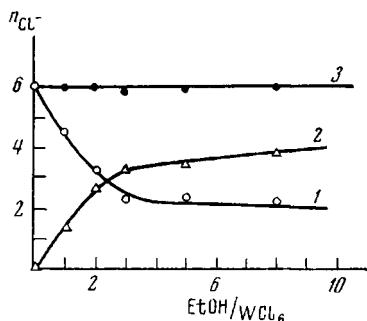


Рис. 1

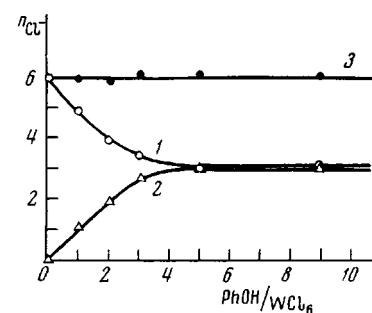


Рис. 2

Рис. 1. Относительное количество ионов хлора n_{Cl}^- в этоксихлориде вольфрама и летучих продуктах реакции в зависимости от мольного отношения этанол/ WCl_6 :

1 — этоксихлорид вольфрама; 2 — летучие продукты; 3 — общее количество ионов хлора в системе

Рис. 2. Влияние мольного отношения фенол/ WCl_6 на степень замещения ионов хлора на феноксигруппы:

1 — число ионов хлора в феноксихлориде вольфрама; 2 — число ионов хлора в летучих продуктах; 3 — общее число ионов хлора в системе

Таким образом, при избытке спирта образуются этоксихлориды пятивалентного вольфрама с различной степенью замещения ионов хлора на этоксигруппы.

Согласно работе [7], полосы поглощения $\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_4$, $\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_3$ и др. алкохихлоридов пятивалентного вольфрама лежат в области 34 000—35 000 cm^{-1} (~280—290 нм), т. е. там же, что и продукты взаимодействия WCl_6 с этанолом в нашем случае.

При замене этилового спирта на фенол реакция WCl_6 с последним проходит несколько иначе (рис. 2). При эквимольном соотношении компонентов происходит замещение одного иона хлора на феноксигруппу; при двукратном избытке фенола замещаются уже два иона хлора, т. е. реакция в этом случае идет практически до конца.

При дальнейшем увеличении избытка фенола число ионов хлора, связанных с атомом вольфрама, уменьшается незначительно и даже при 10-кратном избытке фенола равно трем.

Аналогичная картина наблюдается при изучении электронных спектров поглощения реакционных продуктов. После смешения эквимольных количеств WCl_6 с фенолом полосы поглощения чистого WCl_6 исчезают и появляются две новые — 296 и 390 нм.

Мольное отношение фенол/ WCl_6	1	2	3	4	5	6	10
$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	296	296	314	314	314	314	314
	390	390	390	400	400	400	400

* Авторы признательны Н. В. Елисеевой за съемку спектра ЭПР.

С увеличением мольного отношения фенол/ WCl_6 интенсивность полосы поглощения 296 нм ослабевает, а полосы 390 нм увеличивается. При трехкратном избытке фенола полоса 296 нм сдвигается немножко в длинноволновую область к 314 нм, а полоса 390 нм — к 400 нм. При 10-кратном избытке фенола интенсивность полосы 400 нм достигает наибольшего значения. Соотношение интенсивности полос поглощения 390–400 и 296–314 нм также возрастает, но, начиная с отношения фенол/ $\text{WCl}_6 \approx 4,0$, оно практически не меняется.

Так как в спектре чистого гексафенолята вольфрама основной максимум поглощения расположен у полосы 377 нм ($\epsilon_{377} = 2,32 \cdot 10^4 \text{ л/моль\cdotсек}$), а полосы 290–314 нм отсутствуют, можно считать, что максимум поглощения 390–400 нм в спектрах продуктов взаимодействия WCl_6 с фенолом обусловлен наличием феноксигрупп, связанных с атомом вольфрама.

Соединение вольфрама	WCl_6	$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$	$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	328 371	296 390	296 390
Соединение вольфрама	$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$	$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5\text{Cl}$	$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	390	385	377

Следует отметить, что наличие в реакционной смеси HCl и избытка спирта во всех случаях не влияет на характер и вид полученных спектров.

Так как в выбранных условиях реакция между WCl_6 и фенолом не идет до конца, представляло интерес изучить электронные спектры поглощения различных феноксихлоридов вольфрама. Их получают обычно обменной реакцией между WCl_6 и $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$, что дает возможность синтезировать феноксихлориды вольфрама с различной степенью замещения.

Появление феноксигрупп у атома вольфрама приводит к появлению в спектре полос поглощения 296 и 390 нм, как и в случае прямого взаимодействия WCl_6 с фенолом. По мере увеличения числа феноксигрупп в системе интенсивность полосы 390 нм возрастает, а полосы 296 нм уменьшается. В спектре $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ имеется уже только один максимум поглощения — 390 нм.

Сравнение полученных данных позволяет заключить, что в изученных условиях реакция между WCl_6 и фенолом даже при 10-кратном избытке последнего приводит к образованию $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Отсутствие в спектрах полосы поглощения 352 нм свидетельствует о том, что в данных условиях WOCl_4 не образуется.

Тиофториды вольфрама при взаимодействии WF_6 с тиофенолом не образуются, как это было показано в работе [4]. В данном случае образуется очень устойчивое соединение $\text{WF}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ с транс-положением тиофенильных групп (при избытке тиофенола).

Выше уже указывалось на склонность атома вольфрама к образованию кратных связей. Главная причина этого, по-видимому, заключается в термодинамической устойчивости образующихся оксихлоридов вольфрама по сравнению с исходным WCl_6 и $\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_5$. Склонность $\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_5$ к выделению RCl связана, вероятно, с относительной кислотностью спирта: с увеличением кислотности спирта повышается устойчивость $\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_5$. Так, выше было показано, что $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4$ не распадается в изученных условиях с образованием WOCl_4 , а $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_5$ разлагается довольно быстро.

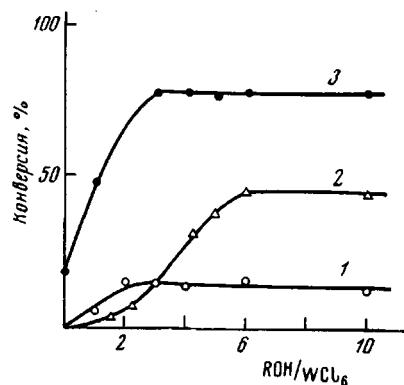
В результате взаимодействия WCl_6 с этиловым спиртом и фенолом образуются продукты с различным содержанием этокси- и феноксигрупп у атома вольфрама. Изменение структуры вольфрамовой компоненты должно, несомненно, повлиять на активность полученных на ее основе катализических систем. Катализатор готовили путем выдерживания смеси WCl_6 со спиртом в течение 30 мин. при комнатной температуре с последующим удалением всех летучих продуктов реакции. К полученному аллоксихлориду вольфрама добавляли мономер и раствор алюминийалкила.

Влияние мольного отношения ROH/WCl_6 на активность полученных катализаторов приведено на рис. 3. Полимеризация циклопентена на гетерогенном катализаторе $\text{WCl}_6+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ протекает с низкой скоростью. При этом образуются следы полимера, в котором преобладают *транс*-звенья.

Введение этанола активирует систему. В интервале отношений этанол/ $\text{WCl}_6=2-10$ полимеризация протекает в гомогенных условиях, выход полимера практически не меняется (12-16%). Характеристическая вязкость полученных полимеров, а также их микроструктура мало зависят от соотношения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{WCl}_6$ ($[\eta]=2.5-3.0 \text{ дL/g}$; 85-90% *транс*-звеньев).

При использовании фенола в качестве активатора увеличение мольного отношения фенол / WCl_6 приводит к возрастанию выхода полимера, который достигает максимума при соотношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{WCl}_6 = 5-10$ (рис. 3).

Рис. 3. Влияние мольного отношения ROH/WCl_6 на активность образующихся катализаторов при полимеризации циклопентена (ЦП) на системе $\text{WCl}_6+\text{ROH}+\text{алюминийалкил}$ (20° , время полимеризации 4 часа, [ЦП] = 4,5 моль/л; ЦП/W = 900, Al/W = 4). R = C_2H_5 , алюминийалкил = $\text{Al} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (1); C₆H₅, алюминийалкил = $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (2); C₆H₅, алюминийалкил = $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (3)



В этом же интервале значений отношения фенол / WCl_6 процесс протекает в гомогенных условиях; содержание *транс*-звеньев в полимерах сохраняет-ся примерно постоянным (75-85%), а характеристическая вязкость меня-ется незначительно ($[\eta]=2.65-4.0 \text{ дL/g}$).

Использование в качестве второго компонента $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ приводит в аналогичных условиях к существенной активации катализатора (рис. 3). Бинарная гетерогенная система $\text{WCl}_6+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ сравнительно малоактивна в полимеризации циклопентена. Введение эквимольного по отноше-нию к WCl_6 количества фенола значительно активирует катализатор и приводит к гомогенизации системы. В интервале мольных отношений фе-нол / $\text{WCl}_6=2-10$ образуются активные и растворимые катализаторы. Вы-ход полимера в этих условиях соответствует равновесной конверсии моно-мера (рис. 3). Полученные полимеры имеют $M_w=35\,000-90\,000$ и содержат 75-80% *транс*-звеньев.

Каталитическая система $\text{WCl}_6+\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{Al}/\text{W}=4)$ в изучен-ном интервале отношений фенол / $\text{WCl}_6=2-10$ приводит к образованию олигомерных продуктов.

На основании полученных данных можно заключить, что уменьшение восстанавливающей способности алюминиорганического соединения в сравнимых условиях приводит к образованию более активных катализато-ров полимеризации циклопентена. Приведенные результаты хорошо корре-лируют также с изменением электроакцепторной способности использо-ванных алюминиорганических соединений. Соединения, обладающие большей кислотностью (по Льюису), например $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, образуют наиболее активные катализаторы.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии строения исходной вольфрамовой компоненты на активность трехкомпонентного катализато-ра. Образующаяся при эквимольном соотношении этанол / WCl_6 катали-тическая система обладает пониженной активностью по сравнению с другими изученными в нашей работе катализаторами, очевидно, из-за существен-ных примесей WOCl_4 . Это следует также из малой активности растворимой

системы $\text{WOCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ($\text{Al}/\text{W}=4$) при полимеризации циклопентена (конверсия $\sim 1,0\%$ за 4 часа).

При замене $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ активность катализатора возрастает, однако в изученных условиях система $\text{WCl}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ($1:1:4$) не позволяет достичь равновесной конверсии мономера (выход полимера $\sim 16-18\%$ за 4 часа).

Полученные данные не согласуются с данными работы Кальдерона с сотр. [8], в которой была показана высокая эффективность системы $\text{WCl}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ($1:1:4$) как в полимеризации циклоолефинов, так и в реакции метатезиса линейных олефинов. Столь существенное различие в активности практически одного и того же катализатора можно объяснить, на наш взгляд, различным способом их приготовления.

Согласно работе Кальдерона, WCl_6 выдерживают в течение 30 мин. при комнатной температуре с эквимольным количеством этилового спирта, а затем, не удаляя летучие продукты реакции, вводят мономер и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$. При таком способе приготовления катализатора в эквимольной смеси $\text{WCl}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеет место образование только этоксихлоридов вольфрама. Это установлено нами с помощью электронных спектров поглощения. Как показано выше, WOCl_4 появляется в реакционной смеси лишь после удаления летучих продуктов реакции или в результате длительного взаимодействия указанных компонентов (намного больше 30 мин.).

Таким образом, высокая активность катализитической системы, предложеной Кальдероном, обусловлена главным образом отсутствием в ней примеси WOCl_4 .

В случае этоксихлоридов пятивалентного вольфрама, образующихся при отношениях этанол / $\text{WCl}_6 = 2-10$, выход полимера меняется несущественно. Видимо, степень замещения ионов хлора на этоксигруппы в изученных условиях довольно близка.

Феноксихлориды вольфрама образуют более активные системы для полимеризации циклопентена. Их активность при мольных отношениях фенол / $\text{WCl}_6 = 1-3$ практически линейно возрастает с увеличением числа феноксигрупп у атома вольфрама, достигая максимума для $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, т. е. при мольных отношениях фенол / $\text{WCl}_6 = 5-10$. В этих же условиях образуются растворимые катализаторы.

Возможно, что одной из причин, обусловливающих более высокую активность фенольной системы по сравнению с катализатором, содержащим этиловый спирт, является димеризация в растворе этоксихлоридов пятивалентного вольфрама [3], тогда как феноксихлориды шестивалентного вольфрама находятся в растворе в мономерной форме (по данным криоскопии в бензole).

Из литературных данных известно, что WCl_6 образует сравнительно неустойчивые растворы в ароматических углеводородах и даже при комнатных температурах может частично восстанавливаться до WCl_5 . Последнее обстоятельство приводит в ряде случаев к получению трудновоспроизводимых результатов. Появление аллокси- или арилоксигрупп у атома вольфрама повышает стабильность его соединений в растворах и способствует образованию более активных и растворимых катализаторов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ходжемиров, В. А. Евдокимова, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., *B14*, 727, 1972.
2. G. Dall'Asta, Makromolek. Chem., *154*, 1, 1972.
3. H. Höcker, F. R. Jones, Makromolek. Chem., *161*, 251, 1972.
4. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, Ю. Д. Чубар, Докл. АН СССР, *217*, 93, 1974.
5. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарёва, Ж. неорган. химии, *10*, 2611, 1971.
6. O. J. Klejnot, Inorgan. Chem., *4*, 1668, 1965.
7. D. P. Rillema, W. J. Reagan, C. H. Brubaker, Inorgan. Chem., *8*, 587, 1969.
8. E. A. Ofstead, N. Calderon, Makromolek. Chem., *154*, 21, 1972.