

цесса, что позволяет осуществлять реакцию практически в массе, вводя растворитель только с компонентами катализатора. Объемная концентрация циклоолефинов в исходной смеси в этом случае находится в пределах от 60 до 80%.

В табл. 2 показано влияние начальной концентрации различных α -олефинов в смеси с циклооктадиеном на характеристическую вязкость олигомеров, полученных при их сометатезисе в массе. Можно видеть, что все исследованные α -олефины являются эффективными регуляторами молекулярной массы олигомеров.

Выход олигомерных продуктов в большинстве опытов за время реакции 30 мин превышает 90%, что свидетельствует о высокой скорости про-

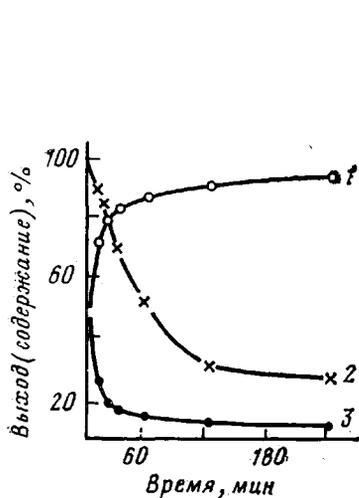


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика олигомеризации циклооктена с транс-октеном-4

Катализатор $W(OR)_2Cl_2-Al(C_2H_5)_2Cl_2$ — дифениловый эфир (ДФЭ); ЦОК: ОК=20:1; мономеры: W=1000:1, Al: W=5:1, ДФЭ: W=5:1; 1 — выход олигомеров; 2, 3 — содержание транс-октена-4 (2) и ЦОК (3) в реакционной смеси

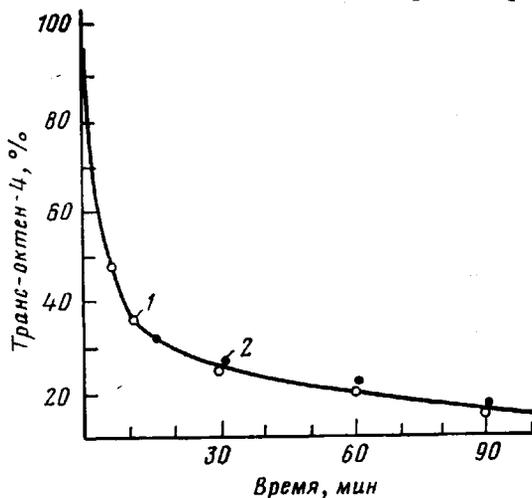


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика расходования транс-октена-4 при сометатезисе с циклооктадиеном-1,5 (1) и циклооктеном (2). Условия реакции даны в табл. 4 и 5

цесса. Образующиеся в этих условиях олигомеры характеризуются невысокими молекулярными массами в пределах от 500 до 2000 и преимущественно транс-конфигурацией двойных связей.

На рис. 1 приведены кинетические данные по олигомеризации циклооктена в присутствии транс-октена-4 в растворе. В отличие от несимметричных олефинов октен-4 может расходоваться только по реакции сометатезиса с циклоолефином и поэтому представляет удобный объект для кинетических исследований. Как видно, скорость расходования циклооктена выше по сравнению с линейным олефином. Вследствие этого стехиометрия между сомономерами нарушается в процессе их сометатезиса. Значения молекулярных масс олигомеров, рассчитанные из стехиометрического соотношения прореагировавших циклооктена и транс-октена-4 и найденные по $[\eta]$ растворов, имеют близкие значения (табл. 3).

На рис. 2 показана кинетика расходования транс-октена-4 при сометатезисе с циклооктадиеном-1,5 и циклооктеном в массе. Уже через 5 мин. после добавления катализатора циклоолефины не обнаруживаются в реакционной среде. Объемная концентрация циклоолефинов в обоих случаях превышала 60%, содержание транс-октена-4 в смеси составляло 20 мол.% от циклоолефина.

В табл. 4 приведены рассчитанные из стехиометрии и найденные экспериментально молекулярные массы олигомеров циклооктена при сометатезисе с транс-октеном-4 в массе.

Таблица 1

Регулирование молекулярной массы полиоктенамера линейными олефинами
(Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$; мольное отношение
циклооктен : $W=1000 : 1$; $Al : W=5 : 1$)

Опыт, №	Олефин	Содержание олефина в смеси, мол. % к ЦОК	[ЦОК], мол/л	Время реакции, мин	[η] **, дл/г	Микроструктура цепи, % ***	
						1,4-цис	1,4-транс
1	Цис-бутен-2	1	2,5	20	0,25	56	44
2		1	3,0	15	0,27	53	47
3		0,3	2,0	20	0,60	74	26
4	Октен-1	0,3	2,5	20	0,80	66	34
5		10	2,0	30	0,03	75	25
6		5	2,0	30	0,10	75	25
7		5	2,5	20	0,12	70	30
8		1	2,0	20	0,48	67	33
9		1	2,5	20	0,56	65	35
10		1	2,5	20	0,68	65	35
11		1	3,0	20	0,85	58	42

* Здесь и далее $R=CH(CHCl_2)_2$.

** В толуоле при 25°.

*** По данным ИК-спектров.

Таблица 2

Сометатезис циклооктадиена-1,5 с α-олефинами
(Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al_3(изо-C_4H_9)_3Cl_3$;
сумма мономеров : $W=1000 : 1$; $Al : W=5 : 1$; 20°; время реакции 30 мин)

Опыт, %	α-олефин	Содержание олефина в смеси, мол. % к ЦОД	Выход олигомеров, %	ММ олигомеров *	Микроструктура цепи, %	
					1,4-транс	концевые винильные звенья
1	Пропилен	4	—	1480	57,4	2,5
2		12	98,4	1018	61,5	3,0
3		23,5	89,1	885	29,0	7,0
4		27,5	95,2	624	32,0	7,5
5	Пентен-1	4	96	1710	66,0	2,0
6		7	94	1230	77,0	1,5
7		15	—	922	76,5	2,5
8		27	96	618	75,0	5,5
9	Гексен-1	6	99	2040	59,5	1,5
10		10	93	1130	71,0	1,0
11		20	88	617	45,5	3,5
12		30	—	462	48,0	5,5
13	Гептен-1	8	89,5	1380	—	—
14		13	99	1335	83,0	3,0
15		24	99	1030	—	—
16		35	87	683	83,0	5,5
17		45	65	520	—	—

* Определена эбуллиоскопически в толуоле.

Данные табл. 3 и 4 показывают, что молекулярная масса олигомеров циклооктена изменяется в ходе реакции в соответствии со стехиометрией прореагировавших мономеров и постепенно стремится к предельному значению, определяемому исходным соотношением циклоолефин : линейный олефин.

Аналогичное явление имеет место и при сометатезисе циклооктадиена-1,5 с транс-октеном-4 (табл. 5).

Таблица 3

Молекулярные массы олигомеров, полученных сометатезисом циклооктена с *транс*-октеном-4 (ОК) в растворе (Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl_2$ - дифениловый эфир (ДФЭ); мольное соотношение циклооктен : октен = 20 : 1; сумма мономеров : $W=1000 : 1$; $Al : W=5 : 1$; ДФЭ : $W=5 : 1$; концентрация циклооктена 2 М/л; 25°; растворитель - бензол)

Количество молей ЦОК (А), вступившего в реакцию	Количество молей ОК (В), вступившего в реакцию	\bar{M}_n^*	\bar{M}_v^{**}
1,64	$2,5 \cdot 10^{-5}$	7300	7000
1,70	$4,7 \cdot 10^{-2}$	4100	5000
1,74	$7,1 \cdot 10^{-2}$	2900	4000
1,78	$7,4 \cdot 10^{-2}$	2800	4000

* Рассчитана по формуле $\bar{M}_n = \frac{A+B}{B} \cdot 110$.

** Рассчитана из $[\eta] = 8,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,63}$ [12].

Таблица 4

Молекулярные массы олигомеров, полученных сометатезисом циклооктена и *транс*-октена-4 в массе (Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl_2$; мольное отношение ЦОК : ОК = 5 : 1; сумма мономеров : $W=500 : 1$; $Al : W=5 : 1$; 20°)

Время реакции, мин	Количество прореагировавшего ОК (В)	\bar{M}_n^*	\bar{M}_n^{**}	Ненасыщенность, % от теоретической	Микроструктура цепи, %	
					1,4-цис	1,4-транс
15	0,189	750	—	96	18	82
30	0,201	711	505	96	15	85
60	0,214	675	—	97	12	88
90	0,212	655	361	97	11	89

* Рассчитана по формуле $\bar{M}_n = \frac{A+B}{B} \cdot 110$ (А — начальное количество ЦОК, равное 1,1 моля);

** \bar{M}_n определена криоскопически в бензоле.

Таблица 5

Сометатезис циклооктадиена-1,5 с *транс*-октеном-4 в массе (Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl_2$; мольные соотношения ЦОД : ОК = 5 : 1; сумма мономеров : $W=1000 : 1$; $Al : W=5 : 1$)

Опыт, №	Время реакции, мин	Количество молей прореагировавшего ОК (В)	\bar{M}_n^*	Ненасыщенность, % от теоретич.	Микроструктура цепи, %	
					1,4-цис	1,4-транс
1	5	0,143	942/990	96	13	87
2	10	0,173	798/710	97	15	85
3	30	0,206	688/605	97	16	84
4	60	0,22	652/540	98	17	83
5	90	0,231	626/650	97	19	81

* В числителе — рассчитана по формуле $\bar{M}_n = \frac{A}{B} \cdot 108 - 112$ (А — начальное количество ЦОД, равное 1,1 моля), в знаменателе — рассчитана из данных ПМР по формуле $\bar{M}_n = 108(x+1)$.

Таблица 6

Сометатезис циклооктадиена-1,5 с *цис*-бутеном-2 в массе
(Каталитическая система $W(OR)_2Cl_4 - Al(C_2H_5)Cl_2$; мольные отношения
ЦОД : *цис*-бутен-2 = 100 : 6,7; сумма мономеров : $W=500 : 1$; $Al : W=5 : 1$; 20°)

Конверсия ЦОД, %	\bar{M}_n^*	Ненасыщенность, % от теоретич.	Конфигурация связей С=С в олигомерах, %	
			1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>
65	820/696	96	86	14
85	1040/1124	96	87	13
95	1240/1400	97	76	24

* В числителе — рассчитана из данных ПМР по формуле $\bar{M}_n = 54 \cdot (2x+1)$, в знаменателе — определена криоскопически в бензоле.

Таблица 7

Масс-спектральный анализ продуктов сометатезиса циклооктадиена-1,5
(C_8H_{12} , $M=108$) с *транс*-октеном-4 (C_8H_{16} , $M=112$)*

Формула олигомеров	Серия, №	Массовые числа олигомеров										
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$m=2,5$	$m=3,5$	$m=4,5$	$m=5,5$	$m=6,5$
$(C_8H_{12})_n$	1	—	216	324	432	540	648	—	—	—	—	—
$(C_8H_{12})_m$	2	—	—	—	—	—	—	270	378	486	594	702
$(C_8H_{12})_n + C_8H_{16}$	3	—	328	436	544	642	—	—	—	—	—	—
$(C_8H_{12})_m + C_8H_{16}$	4	—	—	—	—	—	—	382	490	598	706	—

* Условия реакции даны в табл. 5, опыты 1—4.

Олигомерные продукты, полученные из циклооктадиена-1,5, были исследованы с помощью ПМР-спектроскопии. В спектрах ПМР продуктов сометатезиса циклооктадиена-1,5 с *транс*-октеном-4 присутствуют четыре сигнала с хим. сдвигами соответственно 5,35 м.д. (протоны при двойных связях С=С); ~2,0 м.д. (протоны в α -положении к двойной связи) и небольшой сигнал ~2,6 м.д.; ~1,5 м.д. (протоны прочих CH_2 -групп) и ~0,9 м.д. (протоны концевых метильных групп). Интенсивность этих сигналов соответственно I_1 , I_2 , I_3 и I_4 . Последний сигнал (0,9 м.д.) свидетельствует о наличии в исследованных олигомерах макромолекул линейной структуры.

Для спектров всех исследованных образцов $I_2 \approx 2I_4$, однако $I_3 > 2/3 I_4$ и, кроме того, присутствует, как указано выше, небольшой сигнал $\delta = 2,6$ м.д., который можно отнести к протонам CH_2 -групп фрагмента $=CH-CH_2-CH=$. Эти факты свидетельствуют в пользу миграций двойных связей в молекулах олигомеров в процессе реакции [13, 14]. Интенсивность сигнала $\delta = 2,6$ м.д. не превышает 5% от I_2 , что указывает на миграцию в среднем одной связи С=С на молекулу олигомера. При сометатезисе циклооктадиена-1,5 с *цис*-бутеном-2 по данным спектров ПМР образуются линейные олигомеры той же структуры, однако в спектрах отсутствует сигнал, характерный для α, α' - CH_2 -групп.

Из соотношения интенсивностей сигналов было определено мольное соотношение в сополимерах циклооктадиена-1,5 с октеном-4 и бутеном-2 соответственно по формулам

$$x = \frac{I_1 + I_2 - I_4}{2I_4} \quad \text{и} \quad x = \frac{3}{4} \frac{I_2}{I_3}$$

и рассчитаны средние молекулярные массы линейных олигомеров. В табл. 5 и 6 приведены определенные этим способом значения молекулярных масс олигомеров, полученных сометатезисом циклооктадиена-1,5 с *транс*-октен-4 (табл. 5) и *цис*-бутеном-2 (табл. 6) в сравнении с рассчитанными на основании стехиометрии, а также найденными из криоскопических измерений. В этих же таблицах приведены найденная по данным ПМР ненасыщенность олигомеров и конфигурация двойных связей.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в первом случае сначала исчезает из реакционной среды циклооктадиен-1,5 (через 5 мин), а *транс*-октен-4 постепенно вовлекается в сометатезис (рис. 2), вследствие

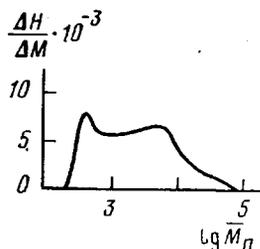


Рис. 3

Рис. 3. Кривая ММР продуктов сометатезиса циклооктадиена-1,5 с пентеном-1. Условия реакции даны в табл. 2. Содержание пентена-1 в исходной смеси

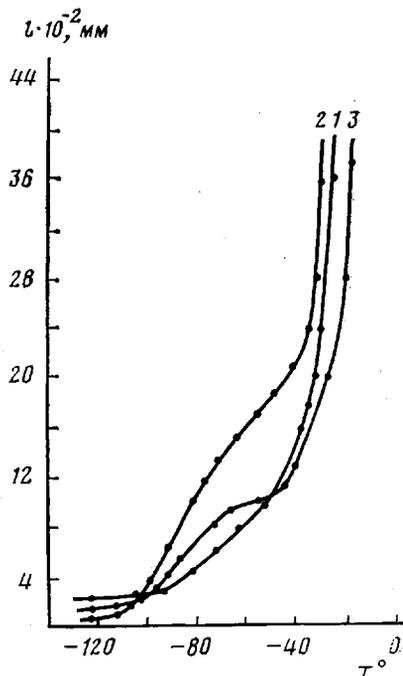


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые низкомолекулярных полиоктенамеров: 1 — опыт 8, 2 — опыт 3, 3 — опыт 4, табл. 1; *l* — деформация

чего в ходе реакции происходит постепенное понижение молекулярной массы образующихся олигомеров.

При сометатезисе циклооктадиена-1,5 с *цис*-бутеном-2 наблюдается обратная картина, и молекулярная масса олигомеров растет по мере увеличения конверсии циклооктадиена-1,5 (табл. 5), т. е. в первом случае регулирование молекулярной массы олигомеров в основном осуществляется за счет реакции деструкции образовавшихся макромолекул, тогда как во втором — за счет теломеризации.

Это явление обусловлено, по-видимому, различной относительной реакционной способностью указанных линейных олефинов и отражает конкуренцию реакций роста полимерных цепей и их обрыва при взаимодействии с линейным олефином.

Результаты исследования ММР олигомеров циклооктадиена-1,5 подтверждают это соображение.

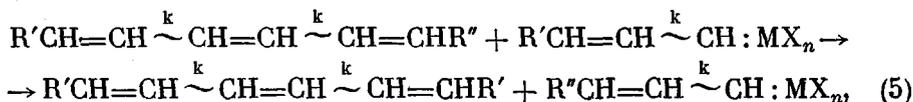
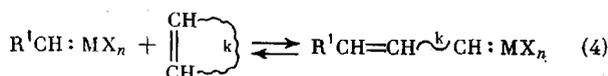
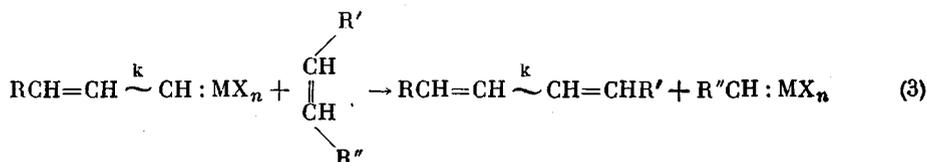
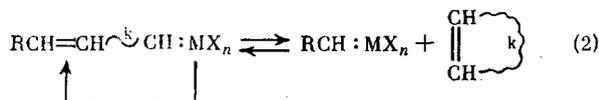
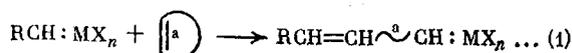
ММР продуктов сометатезиса циклооктадиена-1,5 с пентеном-1 при содержании последнего в исходной смеси в количестве 4 мол. % показано

на рис. 3. Выбранное время полимеризации, равное 30 мин, недостаточно для того, чтобы система пришла в равновесие, поэтому наблюдающаяся явно выраженная бимодальность отражает одновременное протекание процессов полимеризации циклооктадиена-1,5 и теломеризации его линейным олефином.

Наряду с реакциями роста и теломеризации в системах циклоолефин — линейный олефин протекают также и реакции внутримолекулярной деструктивной циклизации и межмолекулярного перераспределения.

Данные масс-спектрального анализа продуктов сометатезиса циклооктадиена-1,5 с *транс*-октен-4 приведены в табл. 7.

Образование циклических олигомеров кратных полной и сескви-массе исходного циклооктадиена, т. е. 108 n , где $n=2; 2,5; 3,0; 3,5$ и т. д. (табл. 7, серии 1 и 2) может быть объяснено только на основе внутримолекулярной циклизации по реакции активного центра с двойными связями собственной цепи [15, 16]. В приведенной ниже схеме превращений эта реакция обозначена уравнением (2), тогда как образование линейных олигомеров с массами 382, 490, 598, 706 и т. п. (табл. 7, серия 4) происходит в соответствии с уравнениями (4) и (5).



где $k=l, m, n \dots$

Однако доля реакции (2) невелика, поскольку ПМР-спектры указывают на линейную структуру олигомеров, образующихся в процессах сометатезиса циклических и линейных олефинов.

Циклооктен и циклооктадиен-1,5 фирмы «Schuchardt» очищали от перекисей 40%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили Al_2O_3 и дважды перегоняли над металлическим Na в аргоне.

Цис-бутен-2, пентен-1, гексен-1, гептен-1, *транс*-октен-4, пропилен конденсировали в вакууме с LiBu или CaH_2 . Растворители очищали и сушили по общепринятой методике.

WCl_6 очищали от оксихлоридов возгонкой в токе аргона при 190–200°.

$W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4$ получали смешением бензольных растворов гексахлорида вольфрама с эпихлоргидрином.

$Al(C_2H_5)_2Cl_2$ и $Al_3(изо-C_4H_9)_3Cl_3$ перегоняли в вакууме и использовали в виде бензольных растворов.

Для проведения полимеризации в ампулу в токе аргона заливали бензольные растворы $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ или $Al_3(изо-C_4H_9)_3Cl_3$ и $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4$, затем к сформированному каталитическому комплексу добавляли смесь мономеров. Реакцию обрывали метанолом, после чего откачивали растворитель и метанол в вакууме и сушили до постоянной массы олигомеров.

Хроматографические исследования проводили на газожидкостном хроматографе «Цвет-1» ПМР-спектры олигомеров снимали в растворе CCl_4 на приборе «Varian T-60» при температуре 30°. ИК-спектры олигомеров снимали с пленок олигомеров. Масс-спектроскопические определения олигомеров проводили на приборе LKB-2091. Кривые деформации низкомолекулярных полимеров снимали при постоянной нагрузке (5 кг/см^2) на приборе Марея. Молекулярно-массовые распределения снимали в растворе хлороформа на приборе «Waters-200» при температуре 40°.

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

Поступила в редакцию
20 X 1978

Ярославский политехнический
институт

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Тленкопачев, И. А. Копьева, Н. А. Бычкова, Ю. В. Коршак, Г. Н. Тимофеева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, Докл. АН СССР, 227, 889, 1976.
2. Yu. V. Korshak, B. A. Dolgoplosk, M. A. Tlenkopachev, Rec. Trav. chim., 96, 279, 1977.
3. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, Rubber Chem. Technol., 44, 1341, 1971.
4. P. Gunter, F. Haas, G. Marwede, K. Nutzelt, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Whitte, Angew. Makromolek Chem., 14, 87, 1970.
5. N. Calderon, J. Macromolec. Sci. Revs. Macromolec., Chem., C7, 105, 1974.
6. C. Pinazzi, D. Reuz, Compt. rend., C276, № 8, 1973.
7. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 202, 871, 1972.
8. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданыан, Б. А. Долгопоск, Докл. АН СССР, 208, 1138, 1973.
9. Yu. V. Korshak, L. M. Vardanyan, B. A. Dolgoplosk, Symposium on the Mechanism of Hydrocarbon Reactions, Ed. F. Marta, D. Kallo, Budapest, 1975, p. 527.
10. Б. А. Долгопоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 216, 807, 1974.
11. Т. Г. Голенко, Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, Докл. АН СССР, 220, 863, 1975.
12. G. Wolfgang, H. Wolfgang, Angew. Makromolek, Chemie, 37, 97, 1974.
13. И. П. Жучихина, Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, Докл. АН СССР, 218, 342, 1972.
14. И. П. Жучихина, И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, Докл. АН СССР, 200, 1332, 1971.
15. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Т. Г. Голенко, Yu. V. Korshak, E. I. Tinukova, Europ. Polymer J., 10, 901, 1974.
16. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Ю. В. Коршак, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Высокомолек. соед., A19, 2464, 1977.

SYNTHESIS OF UNSATURATED OLIGOMERS BY COMETATHESIS OF CYCLOOLEFINS WITH LINEAR OLEFINS

Korshak Yu. V., Turov B. S., Vardanyan L. M., Yefimov V. A.,
Tlenkopachev M. A., Koshevnik A. Yu., Dolgoplosk B. A.

Summary

The experimental results of the study of the codisproportionation of oligoolefins (cyclooctadiene-1,5 and cyclooctene) with various α - and endo-olefins under the action of metathesis catalysts are presented. It was shown that linear olefins permit to regulate in the wide range the molecular mass of polyalkenemers formed by polymerization of cycloolefins.