

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1980

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИПЕНТЕНАМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

**Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Шейнкер А. П.,
Яковлева М. К., Абкин А. Д.**

Исследован характер распределения стереорегулярных звеньев в полипентенамерах, полученных γ -облучением цикlopентена в присутствии WCl_6 . На основании исследования полимеров с различным соотношением *цис*-*транс*-звеньев методом сканирующей калориметрии построена диаграмма фазового состояния исследуемых систем. Анализ диаграммы, а также детальное исследование плавления полипентенамеров позволили сделать вывод о том, что при радиационно-катализитической полимеризации образуются полиблочные стереоблок-сополимеры. В исследованных системах независимо от состава проявляется одна температура стеклования, что свидетельствует о совместности *цис*- и *транс*-изомеров в аморфной фазе. Полипентенамеры с преимущественным содержанием одного из изомеров имеют одну температуру плавления ($T_{пл}$), близкую к $T_{пл}$ чистого стереоизомера. В области средних составов обнаруживается плавление как *цис*-, так и *транс*-структур. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что радиационно-катализитическая полимеризация цикlopентена идет одновременно на двух активных центрах.

Полимеризация цикlopентена с раскрытием цикла может проходить не только под действием сложных катализитических систем на основе галогенидов переходных металлов — вольфрама или молибдена [1—3], но и при облучении УФ- или γ -лучами в присутствии одного лишь галогенида вольфрама [4]. В обоих случаях в зависимости от условий полимеризации могут быть получены как *цис*- или *транс*-полипентенамеры (ППМ), существенно отличающиеся по температуре стеклования, способности к кристаллизации, температуре плавления и другим свойствам, так и полимеры с различным соотношением *цис*- и *транс*-звеньев. Хотя ни в одном из исследований вопрос о характере распределения звеньев в ППМ конкретно поставлен не был, следует заметить, что свойства ППМ с различным соотношением *цис*- и *транс*-структур, полученных катализитической полимеризацией, скорее всего отвечают образованию статистических сополимеров. Свойства полипентенамеров, образующихся при радиационно-катализитической полимеризации, заметно отличаются от свойств полимеров с тем же соотношением компонентов, но полученных полимеризацией с использованием химических инициаторов. В таком случае естественно было связать это отличие с разным характером распределения изомерных звеньев в макромолекулах, который может соответствовать образованию не статистических, а блок-сополимеров или смесей *цис*- и *транс*-ППМ.

Задача данного исследования — выяснение композиционной неоднородности ППМ, полученных радиационно-катализитической полимеризацией.

Полимеризацию цикlopентена проводили в массе или в растворе (в хлористом этиле) в присутствии WCl_6 под действием УФ- или γ -излучения при температурах $-50 - +80^\circ$. Полимеры переосаждали из раствора в CCl_4 этиловым спиртом и доводили до постоянного веса в вакууме.

Содержание *цис*- и *транс*-структур в полимерах определяли методом ИК-спектроскопии [5].

Установлено, что состав полученных ППМ определяется температурой полимеризации и условиями приготовления катализатора (рис. 1). В качестве модельных систем для анализа характера распределения стереоизомеров в макромолекулах использовали искусственные смеси полипентенамеров, содержащие 16 и 40% *транс*-звеньев. Для приготовления искусственных смесей были взяты полипентенамеры с содержанием *транс*-изомера 10 и 90%. Смеси готовили в CCl_4 , который затем удаляли в вакууме.

Процессы стеклования, плавления и кристаллизации изучали с помощью низкотемпературного калориметра [6] (скорость нагревания 3,5 град/мин), а также ДСК-2 фирмы «Перкин-Эльмер» (скорость сканирования 10 и 20 град/мин) в области температур $-150 - +50^\circ$. Образцы кристаллизовали в криостате при -78° , затем охлаждали до температуры жидкого азота и помещали в калориметр, охлажденный до -150° . После первого сканирования образцы резко охлаждали (закаляли) и проводили сканирование аморфизованного образца. На рис. 2 представлены термограммы, полученные для закристаллизованных образцов. Как видно, на кривых четко выделяются две характерные области аномального изменения теплоемкости: одна из них — низкотемпературная ($-110 - 75^\circ$) — связана со стеклованием, другая — в области более высоких температур (от -44° и выше) — обусловлена плавлением ППМ. По кривым температурной зависимости теплоемкости определяли параметры стеклования и плавления [7]: T_c — по точке перегиба, $T_{\text{пл}}$ — по максимуму тепловыделения. Используя полученные данные, рассчитывали степень кристалличности образцов α по формулам (1) и (2)

$$\alpha = 1 - \Delta C_{pK} / \Delta C_{pa} \quad [8], \quad (1)$$

где ΔC_{pK} и ΔC_{pa} — величины аномального изменения теплоемкости при стекловании в кристаллическом и аморфированном образцах

$$\alpha = Q / Q_0, \quad (2)$$

где Q_0 — удельная теплота плавления полностью закристаллизованного образца, равная 1,93 ккал/моль [9]. Для определения равновесной температуры плавления использовали известную методику, основанную на зависимости $\dot{T}_{\text{пл}}$ от $T_{\text{кр}}$ [10]. С этой целью образец, содержащий 77% *транс*-структур изотермически кристаллизовали в интервале температур $-70 - -5^\circ$ и определяли зависимость $T_{\text{пл}} = f(T_{\text{кр}})$.

Температуры стеклования и плавления для полипентенамеров с различным соотношением *цис*- и *транс*-изомеров, обнаруженные калориметрическим методом, представлены в виде диаграммы состояния (рис. 3), обычно используемой для определения фазового состава многокомпонентных систем [11, 12]. Полученные температурные характеристики ППМ с максимальным содержанием *цис*- или *транс*-структур (90%) мало отличаются от соответствующих характеристик стереорегулярных ППМ, образующихся при полимеризации с использованием химических инициаторов. Температура стеклования образца с предельным *транс*-содержанием (-85°) несколько выше значений (-90°), полученных другими авторами [1]. Образцы, обогащенные одним из компонентов (70—90% *цис*- или *транс*-структур) и выдержанные при -78° , содержат аморфную и кристаллическую фазы; параметры плавления кристаллической фазы близки к соответствующим параметрам *цис*- или *транс*-изомеров. В области средних составов (70—35% *транс*-изомера) для образцов, закристаллизованных в тех же условиях, наряду с аморфной фазой обнаруживаются две кристаллические фазы, температурные области плавления которых разделяются и могут быть приписаны плавлению соответственно *цис*- и *транс*-изомеров. Следует подчеркнуть, что кристаллизация как *транс*-, так и

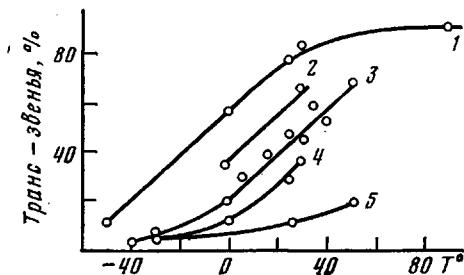


Рис. 1. Влияние условий полимеризации на соотношение *цис*-*транс*-звеньев в ППМ, полученных в присутствии WCl_6 под действием γ -излучения в растворе хлористого этила (1—3) и в массе (4, 5). Перед облучением WCl_6 выдержан в циклопентене (1, 4), хлористом этиле (2); 3, 5 — полимеризация свежеприготовленных растворов

цис-структур наблюдается при содержании их в полимере не менее 35 %. Существенным является то обстоятельство, что независимо от условий получения полимеры с одинаковым соотношением *цис*- и *транс*-звеньев обладают одинаковыми свойствами.

При исследовании полипентенамеров с различным соотношением стереоизомеров необходимо учитывать резкое различие в скоростях кристаллизации *цис*- и *транс*-ППМ [1, 13] и вытекающие отсюда особенности их плавления. *Цис*-ППМ кристаллизуется очень медленно. Низкая скорость кристаллизации в сочетании с высокой молекулярной массой исследованного полимера приводит к малым тепловым эффектам плавления (рис. 4)

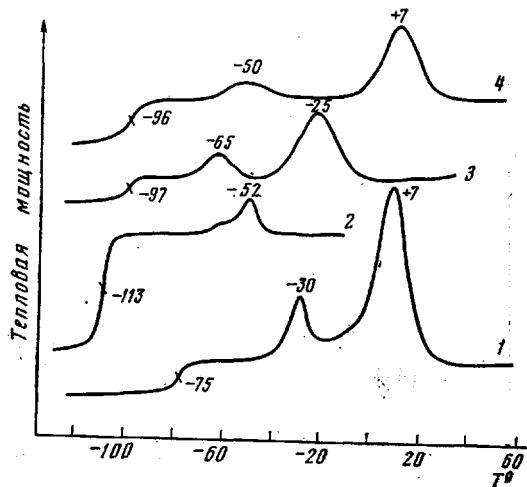


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости образцов ППМ различного состава, закристаллизованных при -78° ; 1 – 90, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 40% *транс*-звеньев (смесь)

и соответственно очень низким степеням кристалличности (таблица) даже при условии длительной кристаллизации полимера при оптимальной температуре (7 суток, -78°). С увеличением содержания *транс*-звеньев в полимере происходит некоторое возрастание степени кристалличности, хотя $T_{\text{пл}}$ при этом несколько снижается. Такой неожиданный эффект, очевидно, следует связать с уменьшением молекулярной массы образцов (таблица) при увеличении в них содержания *транс*-звеньев. Так, молекулярная масса образца, содержащего 17% *транс*-изомера, составляет 400 000, а в образце с 10% *транс*-звеньев 4 300 000. Изучение кинетики *цис*-кристаллизации образцов различного состава действительно показало, что при понижении молекулярной массы скорость кристаллизации *цис*-структур резко возрастает (рис. 5). Влияние молекулярной массы на степень кристалличности известно также для других полимеров, в частности для ПЭ [14].

В отличие от *цис*-изомера *транс*-ППМ имеет высокую скорость кристаллизации, при сравнимых степенях переохлаждения она на несколько порядков выше, чем для *цис*-изомера и мало изменяется при значительном понижении температуры кристаллизации (вплоть до -70°). Тем не менее *транс*-ППМ хорошо аморфизуется при резкой закалке. Это приводит к получению мультиплетных пиков плавления в образцах, закристаллизованных при низких температурах (-70 – -5°) (рис. 6). Появление мультиплетности обусловлено рекристаллизационными процессами [15], которые не удается устранить даже при максимальной скорости сканирования (320 град/мин). Зависимость $T_{\text{пл}}$ от температуры кристаллизации для полимера, содержащего 77% *транс*-звеньев, представлена на рис. 7. Приведенные здесь результаты позволяют определить равновесную температуру

плавления ($T_{пл}^{\circ}$) для этого образца. Как видно из рис. 7, $T_{пл}^{\circ}$ составляет $30 \pm 2^{\circ}$. Заметим, что с повышением «изомерной чистоты» полимера эта температура должна несколько повыситься, что вполне согласуется со значениями $T_{пл}^{\circ} = 34$ [16] и 40° [9], полученными для чистого транс-ППМ.

Перейдем теперь к анализу зависимостей температур переходов от состава полимера. Во всех исследованных системах проявляется лишь одна область стеклования, лежащая при температурах, промежуточных между

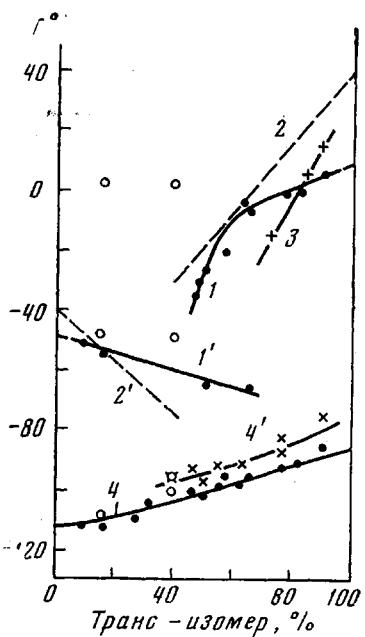


Рис. 3

Рис. 3. Диаграмма фазового состояния ППМ:

1—3 — зависимость $T_{пл}^{\circ}$ от состава — для образцов, закристаллизованных при -78° (1, 1'), (светлые точки — для смесей); $T_{пл}^{\circ}$ по Флори (2, 2'); для сополимеров по [9] (3); 4, 4' — зависимость T_c от состава, закаленных (4) и закристаллизованных образцов (4'), скорость сканирования 3 град/мин

Рис. 4. Зависимость удельной теплоты плавления от содержания транс-изомера в ППМ, полученных облучением (1, 1'), полимеризацией при химическом инициировании [9] (2), (светлые точки — для смесей)

Рис. 5. Кинетика кристаллизации цис-ППМ, содержащего 10 (1) и 50% транс-звеньев (2)

T_c для цис- и транс-изомеров. Наличие одной T_c характерно для статистических сополимеров и для смесей или стереоблок-сополимеров в случае совместимости компонентов.

Зависимость температуры стеклования от содержания транс-изомера для аморфизованных образцов (рис. 3, кривая 4) (у кристаллических она выше на $\sim 5^{\circ}$ рис. 3, кривая 4') имеет линейный характер и хорошо описывается уравнением

$$T_c = \frac{\varphi T_{c_1} + (1 - \varphi) T_{c_2} \frac{\Delta C_{p_2}}{\Delta C_{p_1}}}{\varphi + (1 - \varphi) \frac{\Delta C_{p_2}}{\Delta C_{p_1}}} \quad (3)$$

предложенным в работе [17], где φ — объемная доля одного из компонентов, T_{c_1} и T_{c_2} — температуры стеклования, а ΔC_{p_1} и ΔC_{p_2} — величины повышения теплоемкости при стекловании полностью аморфных цис-ППМ (0,55 дж/г·град) и транс-ППМ (0,50 дж/г·град).

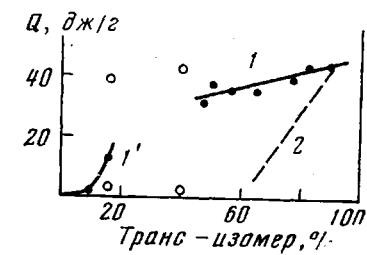


Рис. 4

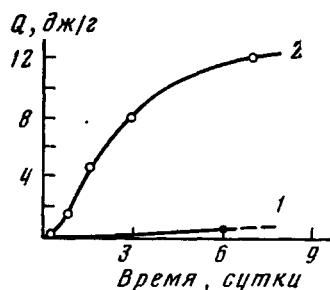


Рис. 5

Более простое уравнение для температуры стеклования [18]

$$1/T_c = w_1/T_{c1} + w_2/T_{c2}, \quad (4)$$

где w_1 и w_2 — весовые доли компонентов, также удовлетворяет полученной зависимости вследствие относительной близости T_c , а также значений ΔC_p и плотности стереоизомеров. Следовательно, значение T_c может быть использовано для определения изомерного состава ППМ. Для выяснения вопроса о совместимости *цис*- и *транс*-полипентенамеров были исследованы их искусственные смеси. В работе [9] показано, что смеси с преимущественным *транс*-содержанием (62–85%), приготовленные из стереоре-

Свойства ППМ с различным содержанием *транс*-звеньев

Содержание <i>транс</i> -звеньев, %	Степень кристалличности, %			$\eta_1, \text{дл}/\text{г}$ (в CCl_4 , 25°)	
	по Q		$\alpha_{\text{цис}}$		
	$\alpha_{\text{общ}}$	по ΔC_p			
90	36	40	—	6	
82	—	36	5	—	
65	—	32	8	—	
55	40	36	4	2	
47	38	24	10	—	
17	—	—	15	6	
10	—	—	2	12	

гулярных ППМ, полученных полимеризацией с использованием химического инициирования, имеют одну область стеклования. Нами были изучены смеси с содержанием *транс*-звеньев 16 и 40%. Как показали калориметрические исследования, смеси, обогащенные *цис*-звеньями, также обнаруживают одну температуру стеклования, хорошо совпадающую с полученной зависимостью T_c от состава. Следовательно, аморфные области *цис*- и *транс*-ППМ совместимы при любом соотношении изомеров. Заметим, что подобное поведение обнаруживают смеси полибутадиенов различной степени регулярности [7]. Таким образом, анализ процесса стеклования исследуемых полимеров не позволяет оценить их композиционную неоднородность. В связи с этим основное внимание было уделено изучению плавления исследуемых систем.

Как уже отмечалось, образцы, обогащенные одним из изомеров, имеют одну температуру плавления, несколько поникающуюся с увеличением содержания второго компонента (рис. 3, кривые 1, 1'). Однако понижение $T_{\text{пл}}$ в нашем случае значительно меньше, чем наблюдается у статистических сополимеров [9] (рис. 3, кривая 3). На рис. 3 представлены также $T_{\text{пл}}$ статистических сополимеров (кривые 2, 2'), рассчитанные по уравнению Флори [19]

$$1/T - 1/T^0 = -R \ln X_a / \Delta H, \quad (5)$$

где ΔH — мольная теплота плавления, а X_a — мольная доля основного компонента. Для расчета использовали следующие значения параметров плавления: $\Delta H_{\text{цис}} = 1,24 \text{ ккал/моль}$ [20], $\Delta H_{\text{транс}} = 1,93 \text{ ккал/моль}$ [9], $T_{\text{цис}}^0 = -40^\circ$, $T_{\text{транс}}^0 = 40^\circ$. Таким образом, анализ зависимости $T_{\text{пл}}$ от состава позволяет исключить возможность образования статистических сополимеров для образцов, обогащенных одним из изомеров. Однозначный выбор между образованием блочных структур или смесей изомеров сделать здесь довольно трудно, поскольку при достаточно большом размере блоков, когда влиянием химического связывания их концов можно пренебречь, физические свойства смесей и блок-сополимеров являются практически одинаковыми [21].

Характер плавления образцов в средней области составов полимеров (40–65% транс-звеньев) существенно усложняется. В этой области составов наблюдается плавление как цис- (при достаточном времени кристаллизации, см. рис. 4), так и транс-структур. Однако, если для цис-составляющей (рис. 3, кривая 1') зависимость $T_{\text{пл}}$ от состава сохраняет линейность, то температура плавления транс-структур (рис. 3, кривая 1) при уменьшении их содержания от 65 до 40% резко падает (от 0 до -30 – 35°). Такое изменение $T_{\text{пл}}$ может отвечать образованию статистического сополимера. Однако наличие двух температур плавления дает основание

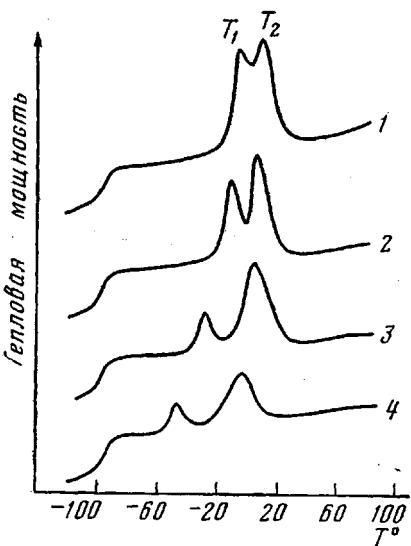


Рис. 6

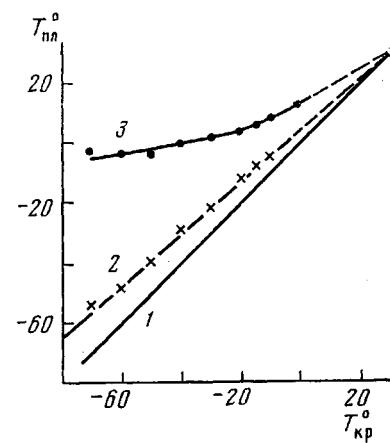


Рис. 7

Рис. 6. Кривые плавления ППМ, содержащего 77%, транс-звеньев и закристаллизованного при -15 (1), -20 (2), -40 (3) и -60° (4) ($v_{\text{н}}=20$ град/мин)

Рис. 7. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от $T_{\text{кр}}$ для транс-ППМ, содержащего 77% транс-звеньев ($t_{\text{кр}}=0,5$ час, $v_{\text{н}}=20$ град/мин). 1 – $T_{\text{пл}}=T_{\text{кр}}$, 2 – T_1 (см. рис. 6), 3 – T_2

исключить вероятность образования статистических сополимеров и в этой области составов, что подтверждается также имеющимися в литературе сведениями о том, что в статистических полипентенамерах при уменьшении содержания транс-звеньев степень кристалличности резко падает, и при содержании транс-структур <60% сополимеры не кристаллизуются [9]. Еще одним убедительным подтверждением отсутствия статистического распределения является характер зависимости теплот плавления и степеней кристалличности, оцененных различными способами, от состава полимера (рис. 4, таблица). Из приведенных данных следует, что значения теплот плавления и степеней кристалличности транс-структур мало изменяются при изменении состава, сохраняются достаточно высокими и значительно превышают соответствующие значения для статистических сополимеров того же состава.

Таким образом, совокупность приведенных результатов свидетельствует о том, что в области средних составов характер распределения изомерных звеньев в макромолекулах также следует связывать с образованием либо смеси изомеров, либо блок-сополимеров. Для того чтобы установить, какое распределение реализуется в действительности, необходимо выяснить причины резкого понижения $T_{\text{пл}}$ в полипентенамерах с одинаковым содержанием цис- и транс-звеньев. В связи с этим рассмотрим плавление специально приготовленных смесей регулярных цис- и транс-полипентенамеров.

Представленные на рис. 3 и 4 данные показывают, что в области средних составов смеси не обнаруживаются резкого падения $T_{\text{пл}}$, значения температур и теплот плавления в достаточной степени соответствуют параметрам плавления исходных компонентов. Следовательно, плавление смесей ППМ отличается от плавления исследуемых полимеров того же состава. Таким образом, падение $T_{\text{пл}}$ в области составов, близких к эквимольному, вероятно, обусловлено образованием стереоблок-сополимеров. Тогда понижение $T_{\text{пл}}$ кристаллизующихся блоков должно являться следствием усиления их взаимного влияния. Такое взаимное влияние обычно наблюдается для блок-сополимеров полиблочкой структуры при уменьшении размеров блоков [21] и особенно тогда, когда структура полимера приближается к структуре регулярно чередующихся сополимеров [22]. Действительно, размер блоков *цис*- и *транс*-изомеров должен уменьшаться с увеличением содержания второго компонента. Как нами установлено, при образовании полимеров с эквимольным соотношением обоих структур наблюдаются наиболее высокие скорости полимеризации, отражающие оптимальные условия существования активных центров роста *цис*- и *транс*-структур. При этом образуются полимеры с пониженной молекулярной массой. Заметим, что при уменьшении содержания второго компонента примерно до 35%, длина блоков все же превышает критическое значение, необходимое для кристаллизации. Отсутствие резкого понижения $T_{\text{пл}}$ у *цис*-структур, по всей вероятности, вызвано их малой степенью кристалличности.

Таким образом, вывод об образовании стереоблок-сополимеров вполне согласуется с полученной зависимостью температур плавления от состава. На основании изучения фазовой диаграммы полипентенамеров, полученных радиационно-катализитической полимеризацией, а также исследования параметров плавления *цис*- и *транс*-структур, можно заключить, что исследуемые полимеры представляют собой стереоблок-сополимеры, имеющие полиблочный характер. При этом следует иметь в виду, что в области высокого содержания как *цис*-, так и *транс*-звеньев не исключена возможность образования наряду с блок-сополимером стерически чистого *транс*-или *цис*-полимера.

Вывод, сделанный о характере композиционной неоднородности ППМ, образующихся под действием излучения, хорошо согласуется с результатами изучения механизма радиационно-катализитической полимеризации циклопентена, свидетельствующими о том, что этот процесс идет одновременно на двух активных центрах [23]. Такая возможность, очевидно, не может быть исключена в определенных условиях и при полимеризации с использованием химических инициаторов.

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

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dall'Asta, Ruber Chem. and Technol., 47, 511, 1974.
2. G. Natta, G. Dall'Asta, T. W. Bassi, G. Carella, Makromolek. Chem. 91, 87, 1966.
3. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Ю. В. Коршак, И. А. Орешкин, Е. И. Тенякова, В. А. Яковleva, Высокомолек. соед., A19, 2463, 1977.
4. М. К. Яковleva, А. П. Шейнкер, Е. Б. Котин, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B19, 604, 1977.
5. C. Tosi, F. Clampelli, G. Dall'Asta, J. Polymer. Sci. Phys., Ed., 11, 529, 1973.
6. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 15.
7. Ю. К. Годовский, Н. П. Бессонова, Высокомолек. соед., A21, 2293, 1979.
8. М. Долл, Химия и технология полимеров, 1967, № 1, 62.
9. C. E. Wilkes, M. J. P. Peklo, R. J. Minchak, J. Polymer Sci., C43, 97, 1973.
10. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Res. Natl. Bur. Standards, 66, 13, 1962.
11. T. Nishi, T. Wang, Macromolecules, 8, 909, 1975.
12. Ю. К. Годовский, Л. М. Брауде, Ю. Д. Шибанов, Е. И. Левин, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A21, 127, 1979.

13. G. Dall'Asta, P. Scaglione, Rub. Chem. Technol., 42, 1235, 1969.
14. А. Шарплз, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968, стр. 168.
15. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, О. И. Смирнова, Физика твердого тела, 14, 553, 1972.
16. A. Cappizi, G. Gianotti, Makromolek. Chem., 157, 123, 1972.
17. J. M. Gordon, G. B. Rouse, J. H. Gibbs, M. Risen, J. Chem. Phys., 66, 4971, 1977.
18. T. G. Fox, Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123, 1956.
19. Л. Менделеевна, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 87.
20. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Докл. АН СССР, 237, 877, 1977.
21. Block copolymers, Ed. by D. C. Allport, W. H. Janes, London, 1973.
22. Н. А. Плато, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 638, 1964.
23. А. П. Шейкер, М. К. Яковлева, Н. П. Бессонова, Ю. К. Годовский, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 247, 160, 1979.

**STUDY OF THE COMPOSITION HETEROGENEITY
OF POLYPENTENAMERS SYNTHESIZED BY RADIATION-INDUCED
POLYMERIZATION**

*Bessonova N. P., Godovskii Yu. K., Sheinker A. P.,
Yakovleva M. K., Abkin A. D.*

Summary

The type of the distribution of stereoregular units in polypentenamers synthesized by γ -irradiation of cyclopentene in the presence of WCl_6 has been studied. The phase diagram of systems under consideration was built from the data of scanning calorimetry obtained for polymers with different ratios of *cis*- and *trans*-units. The analysis of the diagram and the study of melting of *cis*- and *trans*-polypentenamers permit to conclude that as the result of radiation-catalytic polymerization polyblock stereoblock-copolymers are formed. The systems under consideration have the single glass transition temperature which does not depend on the composition. This fact indicates the compatibility of *cis*- and *trans*-isomers in amorphous phase. Polymers with predominant content of one isomer have the single melting point close to the melting point of pure stereoisomer. At mean compositions melting of both structures is observed. The results obtained confirm the assumption about two types of active centers of radiation-catalytic polymerization of cyclopentene.
