

УДК 541.64:547.315:543.422.23

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПРОДУКТОВ СОМЕТАТЕЗИСА  
ЦИКЛООКТАДИЕНА-1,5 И  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

Шапиро Ю. Е., Ефимов В. А., Туров Б. С.

Для изучения продуктов реакции сометатезиса циклооктадиена-1,5 с различными  $\alpha$ -олефинами, синтезированных в присутствии каталитической системы гексахлорид вольфрама – эписхлоргидрин – изобутилалюминийсесквихлорид использована спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Установлено, что синтезированные олигомеры в основном имеют линейную структуру. Обнаруженное отличие наблюдаемой интенсивности сигналов от групп  $-\text{CH}_3$ ,  $\alpha\text{-CH}_2$  и  $=\text{CH}_2$  от расчетной связано с миграцией двойной связи. Миграция двойной связи обуславливает также появление в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналов от фрагментов  $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  и  $=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ . Обнаружено влияние условий проведения процесса и структуры  $\alpha$ -олефина на микроструктуру олигомеров и статистику распределения в них *цис*- и *транс*-вещей.

Использование реакции полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла в присутствии линейных олефинов открывает основные возможности в области синтеза ненасыщенных олигомеров [1, 2]. Микроструктура образующихся полиалкенамеров определяется как природой используемого катализатора, так и условиями проведения процесса [3]. В присутствии катализаторов, содержащих алюминийорганическую компоненту, возможно также протекание реакции миграции двойной связи [2, 3, 4].

В настоящей работе проведено изучение микроструктуры олигомеров, полученных при сометатезисе циклооктадиена-1,5 (ЦОД) с  $\alpha$ -олефинами общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  в присутствии катализатора  $\text{WCl}_6[\text{OSiX} \times (\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2 - \text{Al}_2(\text{iso-Bu})_3\text{Cl}_3$  методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

ЦОД-1,5 очищали от перекисей 40%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и дважды перегоняли над металлическим Na в аргоне.

Пропилен, гексен-1, нонен-1, додецен-1 конденсировали в вакууме с LiBu. Растворители очищали и сушили по общепринятой методике.

$\text{WCl}_6$  очищали от оксихлоридов возгонкой в токе аргона при 190–220°.  $\text{W}[\text{OSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_4$  получали смешением толуольных растворов гексахлорида вольфрама с эписхлоргидрином.

$\text{Al}_2(\text{iso-Bu})_3\text{Cl}_3$  перегоняли в вакууме и использовали в виде толуольных растворов.

Для проведения полимеризации в ампулу в токе аргона заливали толуольные растворы  $\text{Al}_2(\text{iso-Bu})_3\text{Cl}_3$  и  $\text{W}[\text{OSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_4$ , затем к сформированному каталитическому комплексу добавляли смесь мономеров. Реакцию обрывали метанолом, после чего растворитель и метанол удаляли в вакууме до постоянной массы олигомеров.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Varian CFT-20» при рабочей частоте 20 МГц в режиме фурье-преобразования при шумовой развязке от ядер  $^1\text{H}$  (полоса развязки 2 кГц) и температуре в датчике 35°. Ширина импульса 7 мкс, время прослушивания отклика 1,023 с, время задержки между импульсами 4 с, число проходов 5000. Стабилизацию проводили на ядрах дейтерия  $\text{CDCl}_3$ . Образец помещали в ампулу диаметром 10 мм. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Для записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  готовили 20%-ные растворы олигомеров в  $\text{CDCl}_3$ . Для частичного снятия ядерного эффекта Оверхаузера в растворы добавляли моногидрат ацетилацетоната хрома.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ряда олигомеров ЦОД, синтезированных в присутствии различных  $\alpha$ -олефинов (табл. 1), показаны на рисунке. Отнесение сигналов в спектрах (табл. 2) проведено на основании литературных данных для непредельных жирных кислот [5–8], полиалкенамеров [4, 9] и полибутадиена-1,4 [10, 11].

Таблица 1

Условия синтеза и свойства олигомеров ЦОД с олефинами R-CH=CH<sub>2</sub>  
 (Мольное отношение: ЦОД : α-олефин = 100 : 30; сумма мономеров: W = 2000 : 1,  
 W : Al = 1/5; время полимеризации 30 мин)

Параметр	R			
	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
Температура полимеризации, °C	0	-10	0	0
Выход олигомеров, вес. %	98,1	96,3	97,1	95,9
[η] (толуол, 25°), дл/г	0,135	0,045	0,05	0,07
M <sub>n</sub>	1320	568	600	700

Таблица 2

Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C растворов  
 олигомеров ЦОД с олефинами R-CH=CH<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub>

Фрагмент	R			
	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
-CH <sub>3</sub> (R)	17,9*	14,0	14,1	14,1
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> (R)	-	22,2	22,7	22,8
=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=, α-CH <sub>2</sub> , C	26,8	26,8	26,8	26,8
=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=, α-CH <sub>2</sub> , n=2, 4, 5, C	27,5	27,5	27,5	27,5
=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - (R)	-	-	29,5	29,4
=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -CH <sub>2</sub> -, m=1, 3-6	29,7	29,7	29,7	29,7
=CHCH <sub>2</sub> CH=, C	30,5	30,5	30,5	30,5
=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=, α-CH <sub>2</sub> , T; -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> (R)	32,0	32,0	32,1	32,0
=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=, n=2, 4, 5..., α-CH <sub>2</sub> , T	32,7	32,7	32,7	32,8
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	33,9	33,9	33,9	33,9
=CHCH <sub>2</sub> CH=, T	35,7	35,7	35,7	35,7
-CH=CH <sub>2</sub> , винил	114,5	114,5	114,2	114,1
=CHCH <sub>2</sub> CH=, T	128,6	129,1	128,9	128,6
=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=, n ≥ 2, CC	129,4	129,4	129,4	129,4
То же CC	129,6	129,6	129,6	129,6
» TT	130,0	130,0	130,0	130,0
» TC	130,1	130,1	130,1	130,1
=CH-CH=	130,4	130,4	130,3	130,3
=CHCH <sub>2</sub> CH=, C	130,7	130,7	130,7	130,7
-CH=CH <sub>2</sub> , винил	138,3	138,3	138,8	139,0

\* Наблюдается только в транс-положении.

Таблица 3

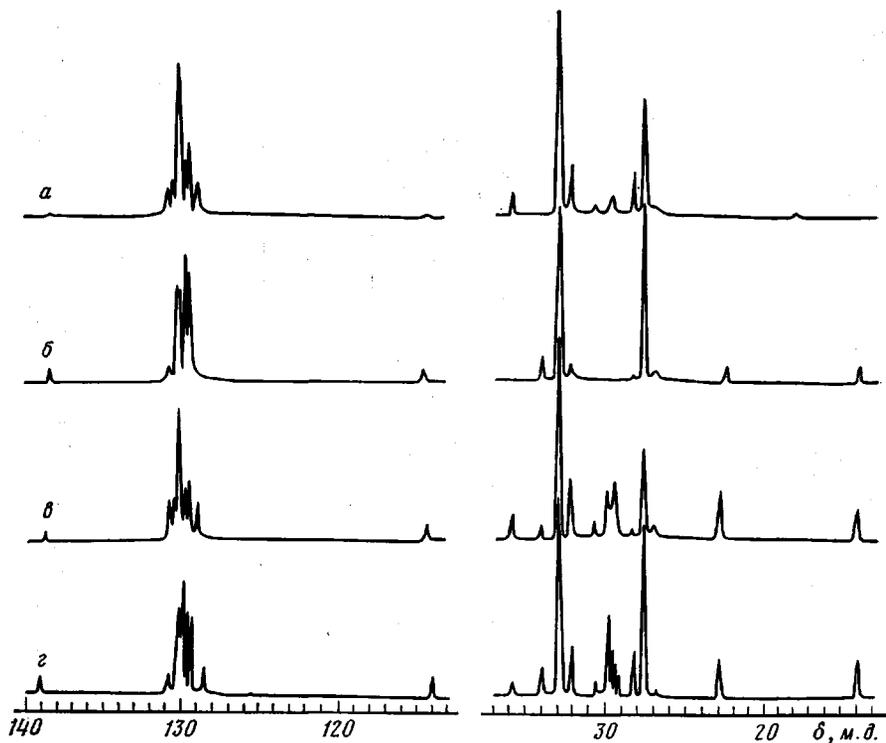
Мольная доля атомов углерода, находящихся в отдельных структурных фрагментах  
 олигомеров ЦОД с олефинами, определенная экспериментально по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C  
 и на основании теоретического расчета для структуры I

Структурный фрагмент	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	
	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет
Метильные группы	0,005	0,010	0,018	0,024	0,049	0,023	0,034	0,020
α-Метиленовые группы	0,388	0,485	0,432	0,488	0,344	0,454	0,348	0,431
β-, γ- и другие метиленовые группы	0,031	0	0,030	0,025	0,153	0,093	0,198	0,138
Полное содержание атомов углерода при двойных свя- зях	0,576	0,505	0,520	0,463	0,454	0,430	0,420	0,411
в винильных группах при сопряженных двой- ных связях	0,005 0,069	0,021 0	0,047 0,024	0,049 0	0,025 0,088	0,046 0	0,049 0,029	0,040 0
Среднее число элементарных звеньев n	-	11,8	-	4,48	-	4,39	-	4,93

Известно [12], что олигомеры ЦОД, полученные в присутствии  $\alpha$ -олефинов, имеют интегральную структуру



где  $n$  определяется мольным отношением прореагировавших олефинов. Результаты, полученные спектроскопией ЯМР  $^{13}C$  (табл. 2, 3), подтверждают превалирование соединений структуры I среди продуктов сометатезиса. Находящиеся на конце цепи радикалы дают дифференцированные сигналы от ядер  $^{13}C$  второго и третьего метиленовых звеньев, считая от



Спектры ЯМР  $^{13}C$  ( $^1H$ ) растворов олигомеров ЦОД с олефинами  $R-CH=CH_2$  в  $CDCl_3$ :  $R=CH_3$  (а),  $C_4H_9$  (б),  $C_7H_{15}$  (в),  $C_{10}H_{21}$  (г)

концевого метила и двойной связи. Это хорошо согласуется с результатами работ [4, 9]. Сигналы от метиленовых углеродов в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи имеют по две компоненты, соответствующие *цис*- ( $C$ ) и *транс*- ( $T$ ) изомерам. Сигналы от атомов углерода, связанных двойной связью, имеют четыре компоненты, положение которых позволяет отнести их к диадам  $CT$ ,  $CC$ ,  $TT$  и  $TC$ , аналогично тому, как это сделано для полибутадиена-1,4 [10, 11].

Наличие в олигомерах концевых винильных групп однозначно доказано появлением характерных сигналов как от атомов углерода самих винильных групп, так и от метиленовых групп в  $\alpha$ -положении к ним. Присутствие сигналов от этих, а также от концевых метильных и метиленовых групп (рисунок, табл. 3) указывает на линейный характер макромолекул полученных олигомеров.

Для определения содержания метильных,  $\alpha$ -метиленовых и метиновых групп в олигомерах ЦОД с  $\alpha$ -олефинами использованы интегральные интенсивности соответствующих сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$ . Мольные доли атомов углерода, находящихся в отдельных структурных фрагментах, определенные экспериментально и теоретически рассчитанные для структуры I, представлены в табл. 3. Следует отметить, что интенсивности сигналов метильных,  $\alpha$ -метиленовых и винильных групп отличаются от расчетных. Наблюдаемое явление, а также присутствие в спектрах (рисунок, табл. 2) сигналов от ядер  $^{13}C$  структурных фрагментов  $=CH(CH_2)_nCH=$ , где  $n=1,3$ , и сопряженных двойных связей обусловлено

протекающим в системе одновременно с реакцией сометатезиса миграции двойной связи. Различие в содержании концевых винильных и метильных групп свидетельствует, по-видимому, о том, что миграция идет не только в полимерной цепи, но и в исходном  $\alpha$ -олефине [13]. Меньшее количество  $\alpha$ -метиленовых групп в олигомерах по сравнению с расчетными также объясняется миграцией двойных связей с образованием в макромолекулах сопряженных двойных связей и фрагментов  $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$ .

На возможность миграции двойных связей в присутствии используемого катализатора метатезиса указывалось ранее в работе [2]. Миграция

Таблица 4

Микроструктура, значения условных вероятностей присоединения *цис* и *транс*-звеньев, коэффициентов устойчивости процесса  $\rho$ , средних длин блоков *цис*- и *транс*-звеньев

Параметр	R			
	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
<i>C</i>	0,353	0,544	0,332	0,464
<i>T</i>	0,647	0,456	0,668	0,536
<i>CC</i>	0,159	0,296	0,168	0,232
<i>CT</i>	0,203	0,245	0,196	0,232
<i>TC</i>	0,203	0,245	0,196	0,231
<i>TT</i>	0,436	0,214	0,444	0,305
<i>P<sub>C/T</sub></i>	0,561	0,453	0,538	0,499
<i>P<sub>T/C</sub></i>	0,318	0,534	0,308	0,432
<i>P<sub>C/C</sub></i>	0,439	0,547	0,462	0,501
<i>P<sub>T/T</sub></i>	0,682	0,466	0,692	0,568
$\rho$	1,12	1,01	1,13	1,07
$\bar{n}_C$	1,76	2,22	1,77	2,00
$\bar{n}_T$	3,22	1,87	3,56	2,32

в присутствии переходных металлов осуществляется, как полагают авторы работ [4, 14, 15], путем последовательного присоединения к двойной связи и отщепления от нее комплексного гидрида металла. Количество атомов углерода при двойной связи близко к теоретическому. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях синтеза доля внутри- и межмолекулярных реакций в присутствии активных центров  $\text{HWX}_n$  [15], приводящих к снижению степени ненасыщенности, незначительна.

Значения интегральных интенсивностей сигналов от ядер <sup>13</sup>C  $\alpha$ -метиленовых и олефиновых групп дают информацию о содержании *цис*- и *транс*-звеньев и о их распределении вдоль цепи (табл. 4). Олигомеры, полученные при 0°, имеют преимущественно звенья *транс*-конфигурации. Однако при увеличении длины алкильного радикала R в  $\alpha$ -олефине наблюдается тенденция к увеличению отношения *цис*- и *транс*-звеньев от 0,5 до 0,9. Еще более существенно влияние температуры полимеризации. Олигомеры, синтезированные в присутствии гексена-1 при -10°, приобретают преимущественно *цис*-конфигурацию с отношением *цис*- : *транс*-, равным 1,2. Аналогичные закономерности наблюдаются для диад *CC* и *TT*. Например, при увеличении молекулярной массы регулятора в том же ряду отношение диад *CC* и *TT* увеличивается от 0,4 до 0,8, а при понижении температуры полимеризации до -10° ( $\alpha$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) — до 1,4.

Статистическая обработка полученных результатов по диадному составу показала, что распределение *цис*- и *транс*-звеньев в олигомерах, синтезированных при 0°, подчиняется статистике Маркова первого порядка, а при -10° — статистике Бернулли. На это указывают отличные от единицы значения коэффициента устойчивости процесса олигомеризации  $\rho$  и критерия Бернулли  $4(CC)(TT)/(CT)^2$  для первой группы марковских олигомеров и близкие к единице значения для бернуллиевых. Условные вероятности присоединения *P<sub>C/T</sub>*, *P<sub>T/C</sub>*, *P<sub>C/C</sub>* и *P<sub>T/T</sub>*, значения параметра  $\rho$ , средние длины блоков *цис*-  $\bar{n}_C$  и *транс*-звеньев  $\bar{n}_T$  рассчитаны по известным уравнениям [16] и приведены в табл. 4. Анализ этих данных свидетель-

ствует о том, что олигомеры, полученные при  $0^\circ$ , имеют  $P_{c/t} \geq 0,5$  и  $P_{t/c} < 0,5$ , а при  $-10^\circ$   $P_{c/t} < 0,5$  и  $P_{t/c} > 0,5$ . При этом *цис*- и *транс*-звенья соединяются в небольшие блоки, по два-три звена в каждом. В олигомерах, полученных при  $0^\circ$ , длина *транс*-участков вдвое больше, чем *цис*-участков для олигомеров, синтезированных в присутствии пропилена и нонена-1, и выравнивается ( $\bar{n}_c = 2,0$ ,  $\bar{n}_t = 2,3$ ) при использовании додецена-1. Такое же выравнивание длины *транс*- и *цис*-участков ( $\bar{n}_c = 2,2$ ,  $\bar{n}_t = 1,9$ ) с фиксацией попарного распределения звеньев наблюдается при понижении температуры полимеризации до  $-10^\circ$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Streck R., Weber H. Pat. 1.945.358 (Ger).— Printed in Chem. Abstrs, 1971, v. 74, № 26, p. 142595z.
2. Коршак Ю. В., Туров Б. С., Варданян Л. М., Ефимов В. А., Тленкопачев М. А., Кошевник А. Ю., Долгопоск Б. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22, № 4, с. 781.
3. Dall'Asta G. Rubber Chem. and Technol. Rubber Rev., 1974, v. 47, № 3, p. 511.
4. Ivin K. J., Lapientis G., Rooney J. J. Polymer, 1980, v. 21, № 4, p. 367.
5. Gunstone F. D., Lie Ken Jie M., Wall R. T. Chem. Phys. Lipids, 1969, v. 3, № 4, p. 297.
6. Gunstone F. D., Pollard M. R., Scrimgeour C. M., Gilman N. W., Holland B. C. Chem. Phys. Lipids, 1976, v. 17, № 1, p. 1.
7. Bus J., Stes I., Lie Ken Jie M. S. F. Chem. Phys. Lipids, 1976, v. 17, № 4, p. 501.
8. Fages G., Pham Q. T. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 4, p. 1011.
9. Chen Hung Yu. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 688.
10. Tanaka Y., Sato H., Ogawa M., Hatada K., Terawaki Y. Polymer Letters, 1974, v. 12, № 7, p. 369.
11. Tanaka Y., Sato H., Hatada K., Terawaki Y., Okuda H. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 6, p. 1823.
12. Katz T. J., McGinnis J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 6, p. 1903.
13. Uchida A., Ishikawa T., Takagi M. Recueil trav. chim., 1977, v. 96, № 11, p. 13.
14. Жучихина И. Г., Ермакова И. И., Кропачева Е. Н., Зевакин И. А., Долгопоск Б. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1352.
15. Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н., Долгопоск Б. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 218 № 2, с. 342.
16. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 164.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию 14.VIII.1981

#### $^{13}\text{C}$ NMR SPECTROSCOPY OF PRODUCTS OF COMETATHESIS OF CYCLOOCTADIENE-1,5 AND $\alpha$ -OLEFINES

Shapiro Yu. Ye., Yefimov V. A., Turov B. S.

#### Summary

$^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy has been used to study the products of the reaction of comethathesis of cyclooctadiene-1,5 with various  $\alpha$ -olefines. Products were synthesized in the presence of the tungsten hexachloride – epichlorohydrin – *iso*-butylaluminium sesquichloride catalytic system. The synthesized oligomers are shown to have mainly the linear structure. The obtained difference between observed intensities of signals of  $-\text{CH}_3$ ,  $\alpha-\text{CH}_2$  and  $=\text{CH}_2$  groups and calculated values is related with migration of the double bond. This migration results also in the appearance of signals of  $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  and  $=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$  fragments in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The influence of conditions of the process and of the structure of  $\alpha$ -olefine on the microstructure of oligomers and on the statistics of the distribution of *cis*- and *trans*-units is shown.