

УДК 541.64:547.256.2:546.78

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТЕНА С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА
КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАХЛЮРИДА ВОЛЬФРАМА
И ПОЛИИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНОВ**

Денисова Т. Т., Сятковский А. И., Бабицкий В. Д.

Исследована полимеризация циклооктена с раскрытием кольца под влиянием гексахлорида вольфрама в сочетании с полиизобутилалюмоксанами различной молекулярной массы. Показано, что увеличение ММ полииалюмоксанов приводит к возрастанию *цикло*-стереоспецифичности реакции.

В недавно опубликованных работах были изложены результаты исследований по влиянию алюминийорганического соединения и активатора на активность и стереоселективность полимеризации циклооктена (ЦО) с раскрытием кольца в присутствии каталитических систем на основе WCl_6 [1, 2]. Наиболее подробно была изучена система, где в качестве сопротивляющего агента использован тетраизобутилалюмоксан. Такой выбор обусловлен высокой активностью указанной каталитической системы в полимеризации циклооктена и возможностью получать на ней полиоктенилены с содержанием *цикло*-звеньев от 15 до 75 %.

Тетраизобутилалюмоксан является представителем класса полииалкилалюмоксанов, привлекающих в настоящее время внимание исследователей исключительно высокой эффективностью и рядом других особенностей при использовании их в качестве сопротивляющих агентов для полимеризации ненасыщенных углеводородов на системах типа Циглера — Натта.

Известно, что молекулярная масса полиизобутилалюмоксанов (ПИБАО), образующихся при гидролизе триизобутилалюминия (ТИБА), возрастает с уменьшением мольного отношения ТИБА : H_2O [3, 4]. Так, при мольном отношении ТИБА : $H_2O = 2,0$ образуется тетраизобутилалюмоксан, а при $H_2O : TIBA = 1,0$ — олигомерные ПИБАО с $M_n \approx 1500$ [4]. Кроме того, могут быть приготовлены ПИБАО с более высокой ММ путем конденсации олигомерных ПИБАО, полученных непосредственно в результате гидролиза. Цель настоящей работы — изучение процесса полимеризации циклооктена с раскрытием кольца под влиянием WCl_6 в сочетании с ПИБАО различной ММ.

Для полимеризации использовали циклооктен, содержащий 93 % основного продукта (~7 % — циклооктан). Для очистки циклооктена перегоняли над твердым едким кали и металлическим натрием в атмосфере аргона. Толуол марки ч.д.а. обрабатывали концентрированной серной кислотой, перегоняли над твердым едким кали и металлическим натрием. Толуол и циклооктен хранили в сосудах Шленка над натриевой проволокой в атмосфере аргона. Гексахлорид вольфрама марки ч. использовали без специальной очистки. Аллюмоксаны готовили путем контролируемого гидролиза ТИБА при заданном соотношении ТИБА : $H_2O = P^*$; определенная криоскопическим методом ММ продуктов гидролиза находилась в хорошем соответствии с опубликованными данными [4]. Полимеризацию циклооктена проводили в толуоле на каталитических системах из WCl_6 в сочетании с ПИБАО различной ММ. Всего было исследовано 5 различных аллюмоксанов. Каталитические системы, обозначенные в тексте номерами I—IV, содержат в качестве сопротивляющего агента аллюмоксаны, полученные гидролизом ТИБА при $P^* = 2,0; 1,5; 1,2$ и $1,0$ соответственно. В системе V в качестве сопротивляющего агента использовали ПИБАО с $M_n \approx 1900$, синтезированный путем конденсации олигомерного ПИБАО с $P^* = 1,0$.

Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра «Specord-75-IR» фирмы «Карл Цейсс» (Йена) [5]. Спектры ЯМР ^{13}C образцов полиоктениленов (5%-ные растворы в $CDCl_3$) получены на спектрометре «Брукер HX-270» с рабочей частотой углеродного резонанса 67,88 МГц [6]. Характеристическую вязкость полимеров определяли в циклогексане при 25° .

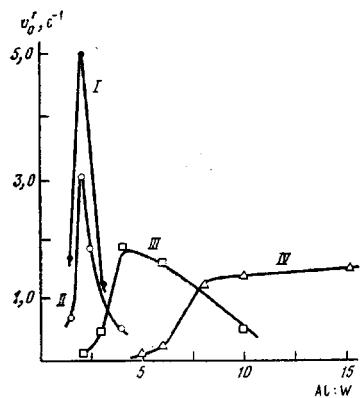


Рис. 1

Рис. 1. Влияние атомного соотношения $Al:W$ в составе катализитических систем I-IV на приведенную начальную скорость полимеризации циклооктена v'_0 при 20° . $[ЦО]_0 = 1,37 \cdot 10^3$ моль/м³

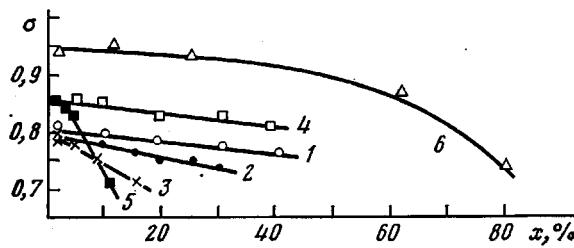


Рис. 2

Рис. 2. Влияние атомного соотношения $Al:W$ на зависимость доли цис-звеньев σ от конверсии x при полимеризации циклооктена при 20° . $[ЦО]_0 = 1,37 \cdot 10^3$ моль/м³. Для системы II $Al:W=1,5$ (1); 2,0 (2); 2,5 (3). Для системы III $Al:W=4,0$ (4); 10,0 (5). Для системы V $Al:W=8,0$ (6)

В таблице приведены результаты, позволяющие проследить влияние молекулярной массы ПИБАО на зависимости конверсия — время и микроструктура — конверсия при полимеризации циклооктена. Опыты проводили при соотношениях $Al:W$, обеспечивающих максимум каталитической активности. В качестве меры активности каталитической системы использовали величину начальной скорости полимеризации, отнесенной к 1 моль WCl_6 (v'_0). Более полное представление о процессе полимеризации можно получить, если рассмотреть зависимость v'_0 от отношения $Al:W$ в составе каталитического комплекса (рис. 1).

Увеличение молекулярной массы ПИБАО приводит к следующим эффектам (таблица и рис. 1): 1) максимальная величина v'_0 уменьшается; 2) возрастает соотношение $Al:W$, при котором достигается максимум каталитической активности; 3) исчезает тенденция к падению скорости полимеризации при высоких отношениях $Al:W$ (для системы V начальная скорость полимеризации не меняется в интервале соотношений $8,0 \leq Al:W \leq 24,0$); 4) возрастает содержание цис-звеньев в полимере.

Наиболее интересным, безусловно, является последний результат, так как он указывает на принципиальную возможность влиять на стереоселективность процесса, изменения природу сокатализатора.

Микроструктура образующихся полиоктениленов изменяется в ходе полимеризации в сторону увеличения содержания транс-звеньев, причем более сильно такое изменение проявляется при соотношениях $Al:W$, превышающих оптимальное для данной каталитической системы (рис. 2).

Известно, что по спектрам ЯМР ^{13}C полиоктениленов можно установить не только относительное содержание цис- и транс-звеньев в полимере, но и определить характер их распределения вдоль цепи [6]. На рис. 3 приведены алифатические части спектров двух образцов полиоктениленов, полученных на каталитических системах II (спектр а) и IV (спектр б). Интегральные интенсивности сигналов с химическими сдвигами 29,27, 29,23, 29,13 и 29,08 м.д. характеризуют относительные доли диад цис—цис, цис—транс, транс—цис и транс—транс соответственно [6]. Количественный анализ интенсивностей этих сигналов свидетельствует о статистическом распределении цис- и транс-звеньев вдоль цепи в обоих образцах.

Это является доводом в пользу предположения о протекании реакции роста на одном типе активных центров, способных осуществлять как цис-, так и транс-раскрытие двойной связи в кольце. В этом случае величину σ_0 , получаемую экстраполяцией зависимости доли цис-звеньев в полимере σ

Микроструктура и характеристическая вязкость полипропиленов, полученных при полимеризации циклооктена на катализитических системах WCl_6 – ПИБАО *

Система	P^*	Время, с	Конверсия, %	Микроструктура, %		[η], д.л./г	v_0' , с ⁻¹
				цис	транс		
I	2,0	30	7,6	70	28	3,9	5,06
		60	12,4	66	34	5,3	5,06
		180	30,0	60	38	5,8	5,06
		360	52,0	48	52	5,8	5,06
II	1,5	30	9,7	78	22	3,7	3,23
		60	16,0	76	24	—	3,23
		180	20,7	74	26	4,3	3,23
		300	25,0	74	26	4,3	3,23
		600	30,0	73	27	4,5	
III	1,2	30	5,6	85	15	4,1	1,88
		60	9,4	85	15	4,8	1,88
		300	19,0	80	18	—	1,88
		600	32,0	82	17	5,0	1,88
		900	39,0	—	—	—	1,88
IV	1,0	30	6,4	85	15	2,6	1,20
		60	14,4	83	15	3,2	1,20
		180	30,0	84	15	3,2	1,20
		300	35,2	83	17	3,5	1,20
V	1,0	$5,4 \cdot 10^3$	2,4	92	7	6,6	0,0022
		$16,2 \cdot 10^3$	13,6	94	5	9,6	0,0022
		$43,2 \cdot 10^3$	31,0	91	7	9,8	0,0022
		$86,4 \cdot 10^3$	63,0	88	8	10,9	0,0022
		$17,3 \cdot 10^4$	80,0	69	27	—	0,0022

* Концентрация WCl_6 0,68 (I), 1,36 (II и III), 2,72 моль/м³ (IV и V). Атомное соотношение Al : W = 2,0 (I и II), 4,0 (III), 8,0 (IV и V). [ЦО]₀ = 1,37 · 10³ моль/м³, 20°, растворитель толуол.

от конверсии x на нулевую конверсию $\sigma_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \sigma(x)$, можно рассматривать как стереоселективность элементарного акта раскрытия кольца циклоолефина на данном активном центре [1].

Величины σ_0 , полученные в настоящей работе для систем I–V, составляют соответственно 0,73, 0,78, 0,85, 0,85, 0,95. Они определяются только средней молекулярной массой использованного ПИБАО и не зависят от соотношения Al : W, при котором проводится процесс полимеризации (рис. 2 и таблица). Необходимо отметить, что для катализитических систем WCl_6 – (изо- C_4H_9)₃Al, WCl_6 – (изо- C_4H_9)₂AlCl, WCl_6 – [(изо- C_4H_9)₂Al]₂O и WCl_6 – [(C_2H_5)ClAl]₂O величина σ_0 остается при данной температуре постоянной ($\sigma_0 = 0,74 \pm 0,03$ при 20°), хотя системы сильно различаются по активности в полимеризации [2]. Введение активатора – хлорамила в состав перечисленных катализаторов также не оказывало влияния на значение σ_0 [2].

Обнаруженное в настоящей работе влияние природы алюминийорганической компоненты на стереоселективность реакции раскрытия кольца позволяет предположить, что алюминийорганическое соединение не только является «источником» алкильных радикалов, из которых генерируются карбеновые активные центры [7], но и само может входить в состав активных центров в виде комплексов с переходным металлом, подобно тому, как это предполагается для некоторых катализитических систем метатезиса [8, 9] и для сходных по составу катализитических систем Циглера – Натта [10].

Если алюминийорганическое соединение входит в состав активного центра, то увеличение молекулярной массы ПИБАО в первом приближении по своему эффекту будет аналогично увеличению объема лигандов у атома переходного металла в активном центре.

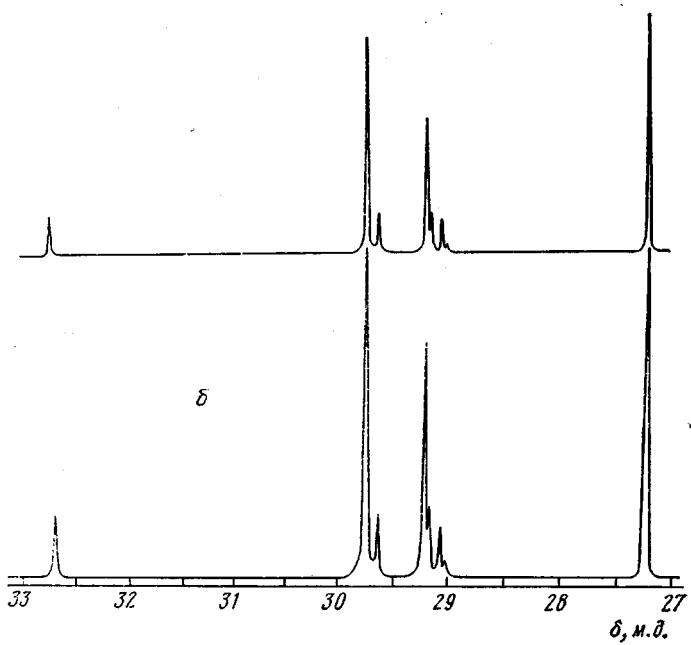


Рис. 3. Алифатическая часть спектров ЯМР ^{13}C полиоктениленов, содержащих 75 (а) и 85% (б) цис-звеньев; образцы получены на системах II и IV соответственно

В настоящее время единый механизм стереорегулирования в реакциях метатезиса недостаточно разработан, тем не менее вопрос о влиянии лигандного окружения активного центра на стереоселективность элементарного акта метатезиса может быть обсужден на основании концепций, выдвинутых в работе [11].

В схеме, предложенной Айвином [11], увеличение объема лигандов у активного центра по эффекту должно быть эквивалентно понижению температуры полимеризации: в обоих случаях затрудняется вращение вокруг металл-углеродной связи в активном центре и, следовательно, увеличивается цис-стереоселективность реакции.

Мы полагаем, что именно увеличение стерической загруженности активного центра является причиной повышения цис-стереоселективности реакции раскрытия кольца циклооктена при переходе в ряду систем I–V. В случае же, когда в качестве сокатализатора используются такие соединения, как $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $[(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}$, различием в объеме лигандов у активного центра, видимо, можно пренебречь, и величина σ_0 не зависит от выбора алюминийорганического соединения [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Syatkowsky A. I., Denisova T. T., Ikonitsky I. V., Babitsky B. D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 12, p. 3939.
2. Денисова Т. Т., Сятковский А. И., Скуратова Т. Б., Бабицкий Б. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 687.
3. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Киссин Ю. В., Межиновский С. М., Кристальный Э. В. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, вып. 4, с. 788.
4. Антипин Л. М., Федосеевский В. В., Шостаковский М. Ф., Зуев В. В., Корнеев Н. Н., Хрипов И. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 2, с. 396.
5. Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бабицкий Б. Д., Кормер В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2360.
6. Абраменко Е. Л., Бабицкий Б. Д., Денисова Т. Т., Хачатуров А. С., Сятковский А. И. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 23, № 7, с. 515.
7. Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. ЖВХО им. Менделеева, 1979, т. 24, № 5, с. 513.
8. Verkuijlen E. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, № 1–3, p. 107.
9. Howard T. R., Lee J. B., Grubbs R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 22, p. 6876.

10. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980, с. 259.
11. Ivin K. J., Lapienis G., Rooney J. J., Stewart C. D. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, № 1-3, p. 203.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21.I.1982

**RING OPENING POLYMERIZATION OF CYCLOOCTENE
BY CATALYSTS ON THE BASIS OF TUNGSTEN HEXACHLORIDE
AND POLYISOBUTYLALUMOXANES**

Denisova T. T., Syatkovskii A. I., Babitskii B. D.

S u m m a r y

Ring opening polymerization of cyclooctene under the action of tungsten hexachloride in combination with polyisobutylalumoxanes of various molecular mass has been studied. The increase of MM of polyalumoxanes was shown to result in increasing of *cis*-stereoselectivity of the reaction.