

УДК 541.64:547.313.5

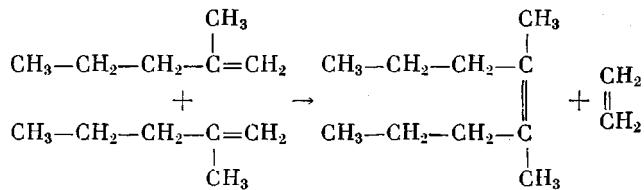
**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛПЕНТЕНА-1  
НА ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТАТЕЗИСА**

Авдейкина Е. Г., Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В.

Показано, что 2-метилпентен-1 под влиянием типичных катализаторов метатезиса олигомеризуется с образованием главным образом димеров. Использование сильных электронодоноров — дибутилового и диэтилового эфира в комбинации с  $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$  приводит к понижению доли три-, тетра- и других высших олигомеров и увеличению выхода димерной фракции. Обсужден механизм олигомеризации 2-метилпентена-1.

Известно, что наиболее активны в реакциях метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла каталитические системы на основе вольфрама и молибдена [1–3]. Однако указанные системы в некоторых случаях проявляют активность в реакциях олигомеризации линейных олефинов. Так, в работах [4, 5] было показано, что при определенных соотношениях  $WCl_6$  к алюминийорганическому соединению наблюдается селективная димеризация этилена в бутен-1 и пропилена в 2-метилпентен-1 (МП) и 2,3-диметилбутен-1.

Нами установлено, что в присутствии катализатора метатезиса  $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$  — анизол МП легко вступает в реакцию сометатезиса с полизопреном и циклоолефинами [6]. Однако при проведении реакции гомометатезиса МП на вольфрамовых системах вместо ожидаемых продуктов метатезиса 4,5-диметилоктена и этилена



наблюдали главным образом реакцию олигомеризации исходного олефина.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по олигомеризации МП на вольфрамовых катализаторах метатезиса и обсужден механизм реакции.

МП фирмы «Fluka» (свыше 98%, т. кип. 60–62°) очищали от перекисей 40%-ным раствором NaOH, сушили прокаленной окисью алюминия двое суток и перегоняли в токе аргона над металлическим натрием, затем переконденсировали с бутиллития в вакуме в мерники, где он хранился над бутиллитием в аргоне.

Очистка  $WCl_4$ , эпихлоргидрина и приготовление  $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2$  описаны в работах [7, 8]. Анизол (т. кип. 152–155°), диэтиловый эфир (т. кип. 33–36°), дибутиловый эфир (т. кип. 118–120°) марки ч. (95%) сушили окисью алюминия, перегоняли над натрием и хранили под аргоном над натрием в виде растворов 0,4 м. концентрации в бензole или толуоле. Метоксифенилкарбенпентакарбонилвольфрам ( $(CO)_4W=C(C_6H_5)-OCH_3$ ) получали по методу Фишера [9, 10]. Ярко-оранжевые стабильные на воздухе кристаллы имели т. пл. 61,5–62° и сдвиги в ПМР-спектре ( $\delta$ , м.д.): 7,4 (мультиплет, 5 Н в  $C_6H_5$ ); 4,7 (синглет, 3 Н в  $OCH_3$ ).

Бензол, толуол очищали по стандартной методике [11], перегоняли над натрием и хранили над натриевой проволокой под аргоном.

В качестве катализитической системы в работе использовали комбинацию  $Cl_4W[OCH(CH_2Cl)_2]_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  с добавками электронодоноров. Ранее было отме-

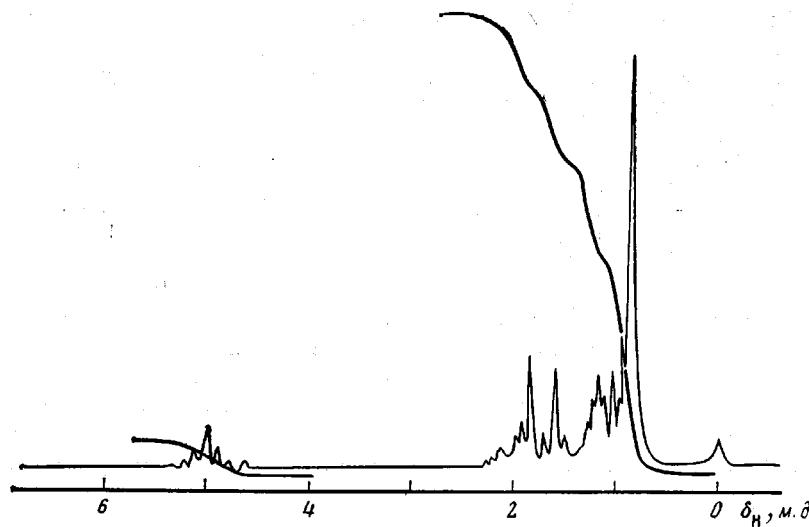


Рис. 1. ПМР-спектр димеров МП, полученных на катализитической системе  $\text{WCl}_4[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  – анизол (таблица, опыт 1).  
60 МГц  $\text{CCl}_4$ , 20°

чено, что указанная система обладает высокой стабильностью и эффективна в реакциях метатезисной деструкции ненасыщенных полимеров [6, 12] и метатезисной полимеризации циклоолефинов [13].

Реакцию проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре и мольном соотношении олефина : W : Al = 300 : 1 : 5. В качестве электронодоноров для подавления катионной активности компонентов катализатора использовали анизол, диэтиловый эфир (ДЭЭ) и дигидрофuran (ДБЭ). Конверсию МП определяли методом ГЖХ. Внутренним стандартом служил *n*-декан. В условиях эксперимента до 56% мономера превращалось в олигомеры, главным образом в ди- и тримеры (по данным хроматомасс-спектрометрии). Димеры МП выделяли из смеси продуктов разгонкой в вакууме (1,33 Па) при комнатной температуре и исследовали методами ПМР и ИК-спектроскопии.

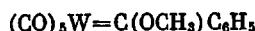
На рис. 1 приведен спектр ПМР димерной фракции олигомеров. Триплет в области 5,08 м.д. соответствует протонам при двойной связи димера ( $=\text{CH}$ ); небольшие сигналы при 4,65 и 4,8 м.д. характеризуют протоны групп  $=\text{CH}_2$ . Сигналы 1,9–2,1, 1,6, 1,27 и 1,1–0,9 м.д. соответственно принадлежат протонам  $\alpha\text{-CH}_2$ ,  $\alpha\text{-CH}_3$ , прочих групп  $\text{CH}_2$  и алкильных  $\text{CH}_3$ . Соотношение интенсивностей полос соответствующих протонов  $I_{\text{C}=\text{C}} : I_{\alpha\text{-CH}_2} : I_{\alpha\text{-CH}_3} : I_{\beta\text{-CH}_2} : I_{\text{CH}_3}$  по спектру составляет 1,0 : 3,1 :

#### Олигомеризация МП на катализаторах метатезиса ( $[\text{W}]_0 = 0,33$ мол. % от мономера, $[\text{Al}]_0 : [\text{W}]_0 = 5$ , толуол, 20°)

Опыт, %	Донор	Исходное мольное отношение донор : W	Начальная концентрация МП, моль/л	Время реакции, ч	Конверсия * МП, %	Продукты реакции **, %		
						димер (168)	тример (252) и тетрамер (336)	прочие

#### $\text{Cl}_4\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ – донор

1	Анизол	20	4,1	1	56	25,4	66,5	8,1
2	»	20	2,0	1	35	57,2	37,1	5,7
3	»	30	3,9	2	37	60,1	30,3	9,6
4	»	5	4,0	3	50	31,0	64,0	5,0
5	ДЭЭ	3	3,6	3	22	73,3	24,1	2,6
6	ДБЭ	3	3,8	3	17	70,6	26,4	3,0



7 ***	–	–	5,0	3	50	33,5	64,5	2,0
-------	---	---	-----	---	----	------	------	-----

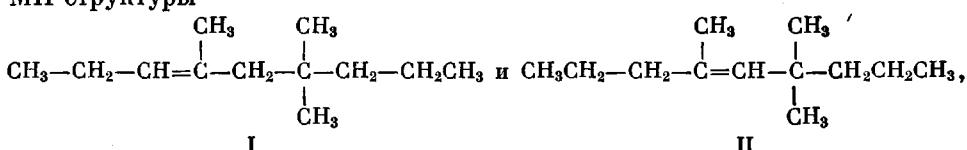
\* По данным ГЖХ (внутренний стандарт – *n*-декан).

\*\* Хроматомасс-спектрометрия.

\*\*\* Температура реакции 70°.

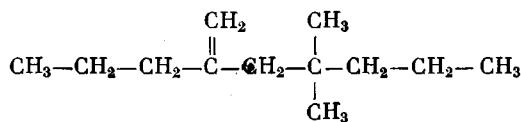
: 3,0 : 5,0 : 12,2. Характерно, что доля протонов групп  $=\text{CH}_2$  незначительна, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

На основании данных ПМР можно сделать вывод о том, что димерная фракция состоит на 96% из равных количеств двух изомерных димеров МП структуры



для которых теоретическое соотношение протонов указанных выше группы равно соответственно 1 : 4 : 3 : 4 : 12 и 1 : 2 : 3 : 6 : 12.

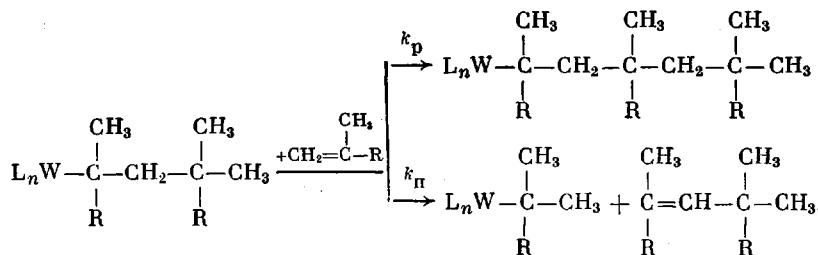
Наличие в ПМР-спектрах димера полос с хим. сдвигами 4,65 и 4,8 м.д. свидетельствует о присутствии третьего структурного изомера  $\alpha$ -олефиновой структуры, количество которого составляет ~4% от общей суммы всех димеров. Указанный димер, по-видимому, имеет следующую структуру:



Количественное содержание димеров и суммы три- и тетрамеров в олигомерах, определенное из данных хроматомасс-спектрометрии, и условия реакции приведены в таблице. Из этих данных следует, что образование ди-, три- и тетрамеров протекает с выходом выше 90% от суммы продуктов реакции. Масс-спектрометрическим анализом прочих продуктов реакции, количество которых составляет от 2 до 10%, обнаружено присутствие веществ с массами 140, 196 и 312. Образование их можно объяснить протеканием реакции метатезиса с участием исходного МП и его димеров и тримеров. Однако малые количества этих соединений указывают на незначительную роль метатезиса, что может быть также следствием стерических затруднений.

Использование сильных электронодоноров — дибутилового, диэтилового эфиров (таблица, опыты 5 и 6) понижает долю реакций образования высших олигомеров и увеличивает содержание димерной фракции. Для сравнения была осуществлена олигомеризация МП на стабильном карбеновом комплексе Фиппера — метоксифенилкарбенпентакарбонилвольфраме  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$  (таблица, опыт 7). Этот комплекс не содержит лигандов, способных генерировать катионно-активные центры, тем не менее также вызывает образование аналогичных по структуре и свойствам (по данным ГЖХ и ПМР, масс-спектрометрии) ди-, три- и тетрамеров.

Совокупность приведенных данных позволяет исключить катионный механизм олигомеризации МП на указанной катализитической системе и предложить в качестве альтернативы механизм димеризации по типу циглеровского катализа. Возможный вариант схемы образования димеров МП включает эффективную передачу цепи на мономер

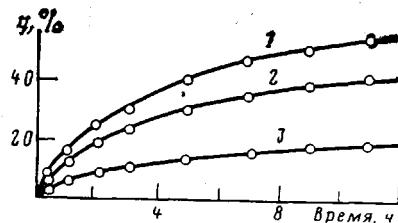


где  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $k_p$  и  $k_n$  — константы скоростей роста и передачи цепи на мономер.

Кинетическое изучение реакции олигомеризации показало, что уменьшение начальной концентрации МП от 4,1 до 2 моль/л приводит к снижению скорости процесса (рис. 2, кривые 1 и 2) и одновременному возрастанию выхода димерной фракции от 25 до 57% (таблица, опыты 1 и 2). Аналогичный эффект оказывает увеличение мольного соотношения анизол:W от 20 до 30 (таблица, опыт 3). В присутствии ДБЭ и ДЭЭ наблюдается существенное замедление реакции (рис. 2, кривая 3) и снижение выхода димерной и тримерной фракций. Однако доля димеров в продуктах реакции возрастает до 70–73%, и практически не образуются высшие олигомерные фракции (таблица, опыты 5 и 6).

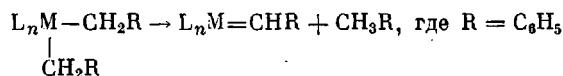
Полученные данные не могут быть объяснены в рамках схемы, включающей конкурирующие стадии роста  $k_p$  и бимолекулярного обрыва

Рис. 2. Конверсия МП в процессе олигомеризации на каталитической системе  $WCl_4 \cdot [OCH(CH_2Cl)_2]_2 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$  в присутствии анизола (1, 2) и ДБЭ (3). 0,33 моль.% W к МП;  $[Al]_0 : [W]_0 = 5$ , толуол, 20°; [анизол]  $_0 : [W]_0 = 20$ ,  $[ДБЭ]_0 : [W]_0 = 5$ ,  $[МП]_0 = 4,1$  (1), 2,0 (2) и 3,8 моль/л (3)

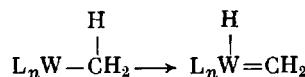


цепи — передачи на мономер  $k_{\eta}$ , так как при увеличении начальной концентрации мономера должны в одинаковой мере возрастать скорости обеих реакций. Как следствие этого соотношение ди- и тримерных форм должно сохраняться постоянным. Поэтому следует принять схему реакции, включающую мономолекулярную стадию — распад связи W — углерод путем  $\beta$ -эlimинирования водорода с образованием промежуточного металл-гидрида и последующую регенерацию активного центра.

Шроком с сотр. [14] и Долгоплоском с сотр. [15] было показано, что распад алкилов  $T_a$ , W и др., не содержащих  $\beta$ -атомов водорода в алкиле, протекает главным образом путем диспропорционирования двух алкильных групп с элиминированием водорода от  $\alpha$ -углеродного атома, давая алкилиденовые комплексы



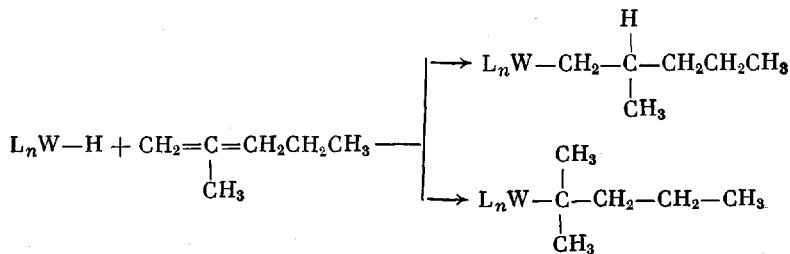
Грин с сотр. [16] показали, что для  $\sigma$ -алкильных комплексов вольфрама характерна реакция  $\alpha$ -элиминирования, приводящая к смешанным металл-гидридалкилиденовым комплексам



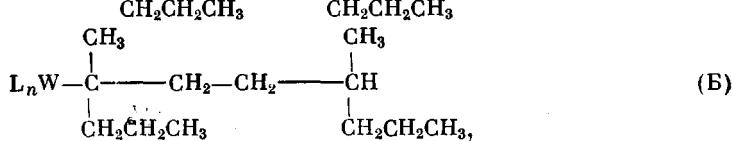
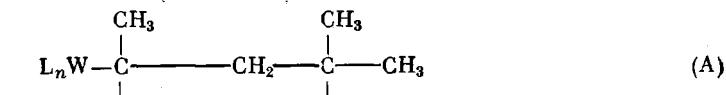
Несколько позднее Шроком с сотр. был выделен стабильный алкилиден-гидридный комплекс tantalа [17].

Таким образом, возникновение металл-гидридных комплексов в реальных катализаторах метатезиса не вызывает сомнений. Не исключено, что этот процесс протекает и в случае стабильных фишеровских карбенов вольфрама.

В дальнейшем реакция присоединения МП к металл-гидридному центру может протекать по двух направлениям [18, 19]

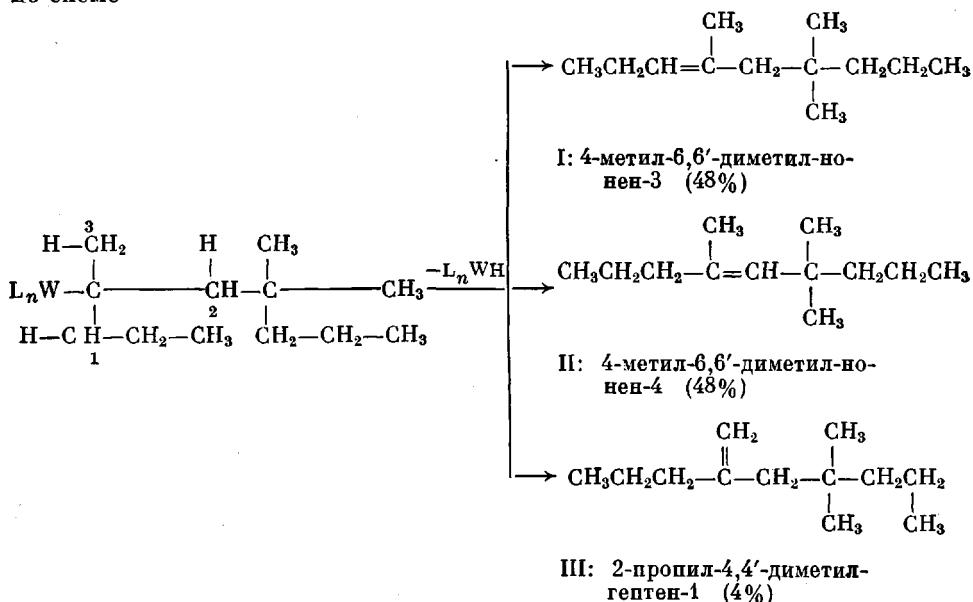


Внедрение второй и последующих молекул МП может протекать либо по типу «голова — хвост», либо другим возможным путем. Очевидно, что для образования значительных количеств димеров необходимым условием является возможность элиминирования водорода от  $\beta$ -углеродного атома с регенерацией металл-гидрида. Этому условию в принципе удовлетворяют две структуры активного комплекса



имеющие водород у  $\beta$ -углеродного атома.

Тем не менее образование главным образом димеров структуры I и II (96% от суммы димеров) указывает на то, что реакция протекает исключительно через стадию комплекса A, путем  $\beta$ -элиминирования водорода по схеме



Очевидно, что структура комплекса А предполагает присоединение первой молекулы МП к металл-гидриду по правилу Марковникова и последующее внедрение по типу «голова — хвост».

Тот факт, что количества димеров I и II равны, отражает равную вероятность переноса водорода к металлу от углеродных атомов 1 и 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Calderon N. J. Macromolec. Sci. C, 1972, v. 7, № 1, p. 105.
- Dall'Astra G. Rubber Chem. and Technol., 1974, v. 47, № 3, p. 511.
- Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Успехи химии, 1984, т. 13, № 1, с. 65.
- Wideman L. G., Menepace H. R., Maly N. A. J. Catal., 1976, v. 43, № 1–3, p. 373.
- Menepace H. R., Maly N. A., Fang J. L., Wideman L. G. J. Organ. Chem., 1975, v. 40, № 20, p. 2983.
- Korshak Yu., Tlenkopatchev M. A., Dolgoplosk B. A., Avdeikina E. G., Kutepov D. F. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, № 12, p. 207.
- Hocker H., Musch R. Makromolec. Chem., 1972, B. 157, № 1, p. 204.
- Коршак Ю. В., Туров Б. С., Варданян Л. М., Ефимов В. А., Тленкопачев М. А., Кошевник А. Ю., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 781.
- Fischer E. O., Massbol A. Angew. Chem., 1964, v. 3, № 3, p. 580.
- Aumann R., Fischer E. O. Angew. Chem., 1967, v. 79, № 20, p. 900.

11. Вайсбрасор А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 269.
12. Korshak Yu. V., Dolgoplosk B. A., Tlenkopatchev M. A. Recueil trav. chim., 1977, v. 96, p. 64.
13. Тленкопачев М. А., Авдеекина Е. Г., Коршак Ю. В., Бондаренко Г. Н., Долгоплоск Б. А., Кутепов Д. Ф. Докл. АН СССР, 1982, т. 268, № 1, с. 133.
14. Schrock R. R. J. Organomet. Chem., 1976, v. 122, № 2, p. 209.
15. Dolgoplosk B. A. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, № 1-2, p. 193.
16. Cooper N. J., Green M. L. H. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, № 18, p. 761.
17. Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 21, p. 2331.
18. Bogdanovic B. Advances Organomet. Chem., 1979, v. 17, № 1, p. 105.
19. Commercier D., Chauvin Y., Leger G., Gaillard J. Rev. Inst. franc. pétrole, 1982, v. 37, № 5, p. 639.

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

Поступила в редакцию  
5.VII.1984

**OLIGOMERIZATION  
OF 2-METHYLPENTENE-1 ON TUNGSTEN-CONTAINING  
METATHESIS CATALYSTS**

Avdeikina Ye. G., Tlenkopachev M. A., Korshak Yu. V.

Summary

2-Methylpentene-1 under the action of characteristic metathesis catalysts is shown to be oligomerized with formation mainly of di- and trimers. Using of strong electrophilic donors — dibutyl and diethyl ethers in combination with  $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4/Al(C_2H_5)_2Cl$  results in decrease of tri-, tetra- and other higher oligomers and increase of the yield of the dimer fraction. The mechanism of oligomerization of 2-methylpentene-1 is discussed.