

щее изменение энергии кислотно-основных и комплексообразующих взаимодействий с участием ПУС при изменении температуры среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабченко Н. Ф., Толмачев В. Н., Ломако Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1303.
2. Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Толмачев В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 10. С. 1218.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 206 с.
4. Расторгуев Ю. Л., Ганиев Ю. А. // Жур. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 544.
5. Хименко М. Т. // Жур. физ. химии. 1974. Т. 48. № 2. С. 442.
6. Бойер Р. Ф. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 305.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
8. Reiss C., Benoit H. // Compt. rend. Acad. sci. colon. 1961. V. 253. P. 268.
9. Несторов А. Е., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Сушко Л. М., Рябоконь Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2459.
10. Шумский В. Ф., Зубко С. А., Лицов Н. И., Хайленко Л. В., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1409.
11. Тагер А. А., Ботвинник Г. О., Древаль В. Е. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 229.
12. Daane J. H., Barker R. E. // Polymer Letters. 1974. V. 2. P. 343.
13. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. С. 210.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21.08.89

УДК 541.64:542.952

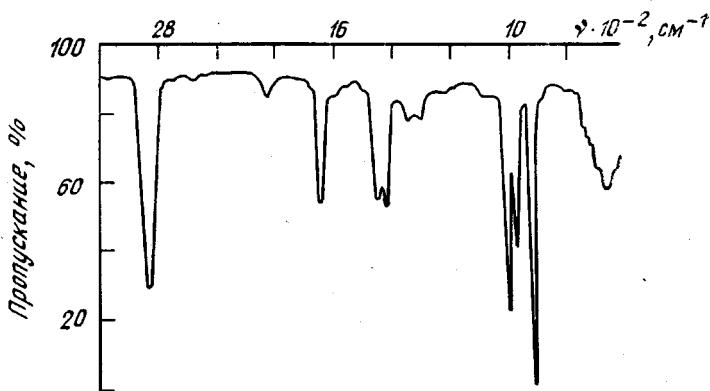
© 1990 г. Н. Ф. Зализная, Б. Э. Давыдов, Л. М. Земцов,
В. В. Хорошилова, А. Л. Рабкина

ОБРАЗОВАНИЕ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ СОМЕТАТЕЗИСЕ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА

Осуществлена реакция сометатезиса этилена с ацетиленом в присутствии WCl_6 . Показано, что основным продуктом реакции является полибутиадиен. Методом ИК-спектроскопии установлено, что структура образующегося полибутиадиена характеризуется преимущественно на 80–85% наличием 1,2-звеньев, содержание 1,4-звеньев не превышает 15%. ММ полученного полибутиадиена составляет $(2,5\text{--}4,2) \cdot 10^5$.

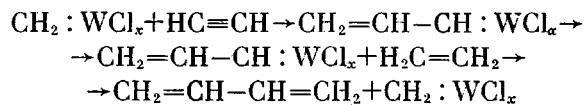
Реакция метатезиса протекает, как известно, по карбеновому механизму [1]. Вовлечение в этот процесс циклоолефинов приводит к полимеризации последних с образованием высокомолекулярных соединений. Это становится возможным потому, что оба углеродных атома при двойной связи соединены между собой цепочкой из CH_2 -групп. При взаимодействии катализаторов метатезиса с ацетиленовыми соединениями наряду с карбиновыми образуются и карбеновые активные центры [2]. Именно этим обусловлено то обстоятельство, что ацетилен (несмотря на то, что его молекула симметрична) в присутствии катализаторов метатезиса полимеризуется с образованием полимеров с системой сопряженных связей. Ацетилен в данном случае можно рассматривать как первый член циклоалкенового ряда $\begin{array}{c} (CH_2)_n \\ | \\ CH-C=CH \end{array}$, в котором $n=0$.

Как было показано ранее, при УФ-облучении WCl_6 образуется катализатор, активный в реакции метатезиса [3, 4]. Можно ожидать, что при взаимодействии этого катализатора с этиленом вероятно образование карбенового комплекса $CH_2:WCl_x$. Взаимодействие образующегося



Спектр 1,2-полибутадиена, полученного на используемой катализитической системе

на основе этилена карбенового активного центра с ацетиленом может протекать с образованием бутадиена по следующей схеме:



Согласно этой схеме, преимущественное образование бутадиена следует ожидать в том случае, если в реакцию этилен и ацетилен будут вовлечены попеременно.

Поскольку бутадиен, как будет показано ниже, полимеризуется на используемой нами катализитической системе, возникает возможность применения реакции сометатезиса этилена с ацетиленом для получения полибутадиена.

В качестве катализатора использовали продукт фотолиза WCl_6 в бензоле, который, как было показано нами, является активной катализитической системой реакции метатезиса [4]. Сометатезис этилена с ацетиленом проводили при комнатной температуре, суммарное давление компонентов над раствором катализатора в бензоле не превышало атмосферное. Мольное соотношение ацетилен: этилен изменялось от 0,2 до 10 (таблица).

Б. А. Долгоплоском с сотр. было показано, что диены играют роль ингибитора процесса метатезиса олефинов [5]. Представляло интерес выяснить, возможно ли зафиксировать промежуточное образование бутадиена в процессе сометатезиса ацетилены с этиленом при использовании данной катализитической системы. Для анализа продуктов реакции использовали метод ГЖХ. Пробы отбирали как из газовой, так и из жидкой фаз через каждые 10 мин, однако ни в одной из проб бутадиен обнаружен.

Сометатезис этилена с ацетиленом
(Температура реакции 20° , растворитель – бензол,
[WCl_6] = $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Соотношение ацетилен : этилен	Соотношение сумма мономеров : катализатор	Выход полибутадиена, % (по отношению к сумме мономеров)	\bar{M}_n
0,2	500	60	263 000
0,4	400	50	282 000
1,0	600	70	425 000
2,0	500	50	362 000
4,0	400	50	263 000
7,0	600	40	250 000
10,0	500	35	–

не был. Продуктами реакции являются слабоокрашенные каучукообразные вещества. При изменении соотношения ацетилен: этилен от 0,2 до 2,0 выход каучукообразных продуктов возрастает и лежит в интервале 50–70%. Дальнейшее увеличение содержания ацетиленена в реакционной смеси сопровождается образованием растворимого в бензоле продукта и полиацетиленена — нерастворимого полимера черного цвета.

Методом ИК-спектроскопии показано, что каучукообразный продукт представляет собой полибутадиен (рисунок). Из соотношения интенсивностей полос поглощения 910 и 967 см^{-1} следует, что структура образующегося полибутадиена характеризуется преимущественно (на 80–85%) наличием 1,2-звеньев, содержание 1,4-звеньев не превышает 15%. ММ полученного полибутадиена составляет величину $(2,5–4,2) \cdot 10^5$, температура стеклования равна -8° , плавления 120° . Непредельность каучука составляет 86–88%. Образование 1,2-полибутадиена может быть следствием того, что первичным продуктом реакции сометатезиса этилена с ацетиленом является бутадиен. Отсутствие бутадиена в реакционной смеси обусловлено, по-видимому, его полимеризацией сразу же по мере образования. Результаты специально поставленных опытов свидетельствуют о том, что в присутствии данной катализитической системы бутадиен полимеризуется с образованием 1,2-полибутадиена.

Таким образом, наши исследования показали, что реакция сометатезиса ацетиленена с этиленом может быть использована для получения 1,2-полибутадиена, и дальнейшее исследование реакции сометатезиса олефинов с ацетиленовыми углеводородами, по-видимому, может привести к разработке путей создания таких полидиенов, получение которых другими методами затруднено.

Технический WCl_4 очищали отгонкой оксихлоридов вольфрама в токе аргона при 200° , затем растворяли в бензоле и отфильтровывали от нерастворимых продуктов. Раствор WCl_6 хранили в сосуде Шленка. В предварительно оттремированый реактор (емкость 100 мл) с припаянной кварцевой кюветой в токе очищенного аргона загружали 0,03 ммоля WCl_6 в 10 мл бензола. Раствор облучали полным светом ртутной лампы ДРШ-50 при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем реакционную среду дегазировали и конденсировали расчетное количество этилена. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании, после чего в реакционную среду вводили расчетное количество этилена, который дозировали по ртутному мономеру. Образующийся полибутадиен высаждали в метanol, содержащий антиоксидант (неозон Д).

Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводили на хроматографе типа ЛХМ-8МД. В качестве неподвижной фазы использовали триэтиленгликольдибутират. Растворители чистили по стандартной методике [6]. Характеристическую вязкость полибутадиена определяли в толуоле при 25° . Ацетилен и этилен сушили, пропуская через колонки, заполненные окисью алюминия и молекулярными ситами марки 4 А. Ацетилен предварительно пропускали через колонку, заполненную КОН. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Степень непредельности полибутадиена определяли по стандартной методике [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. // Металлорганический катализ в процессах полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М., 1985. С. 16.
2. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 728; Masuda T., Thieu K., Sasaki N., Higashimura T. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 661.
3. Ivin K. J., Saegusa T. // Ring-opening Polymerization. V. 1. London; New York, 1985. P. 133.
4. Земцов Л. М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987. С. 30.
5. Кропачева Е. Н., Долгоплоск Б. А., Патрушин Ю. А., Стерензат Д. Е. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 3. С. 628.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. С. 269.
7. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. // Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л., 1967. С. 80.