

УДК 541.64:547.313

ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ОЛЕФИНОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

© 1993 г. В. А. Ефимов, Ю. Ю. Арешин, Б. С. Туров

Ярославский политехнический институт
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 11.01.93 г.

Исследован процесс полимеризации циклооктадиена-1,5 и циклопентена в присутствии линейных олефинов. Впервые показано, что олефины с открытой цепью являются замедлителями полимеризации циклоолефинов. Эффективность замедляющего действия линейных олефинов зависит как от природы используемых каталитической системы и циклоолефина, так и от природы агента передачи цепи.

К настоящему времени основные особенности механизма реакции метатезиса олефинов, по-видимому, уже установлены [1, 2]. Выявлен целый ряд эффектов, связанных с селективностью и кинетическими закономерностями процесса. К первого рода эффектам необходимо отнести высокую селективность обмена метиленовыми группировками различной степени замещения при метатезисе α -олефинов [3, 4], образования продуктов перекрестного метатезиса α -олефинов и олефинов с внутренней двойной связью [5] и полиенов несимметричной серии при сометатезисе циклических и линейных олефинов [3, 6 - 8], а также возможность стереорегулирования и регулирования характера распределения двойных связей и тактичности цепи полиалкениленов [2, 9 - 13].

Второй род эффектов – более низкая активность α -олефинов в реакции продуктивного метатезиса по сравнению с олефинами с внутренней двойной связью [14], зависимость константы скорости реакции передачи цепи на линейные олефины (ЛО) от геометрии двойной связи, природы и степени замещения [15, 16], изменение скорости исчерпывания циклоолефина (ЦО) при сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией [17] и ингибирование полимеризации ЦО ненасыщенными соединениями, содержащими гетероатом в α -положении к двойной связи [18].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния ЛО на процесс полимеризации ЦО.

Методы подготовки исходных продуктов, полимеризации, выделения и анализа олигомеров описаны в работе [19].

Олефины с открытой цепью являются эффективными регуляторами ММ [15, 16] и позволяют получать в присутствии каталитических систем гексахлорид вольфрама–эпихлорогидрин–изобутилалюминий–сесквихлорид (А) и гексахлорид вольфрама–хлоранил–триизобутилалюминий (Б)

линейные олигомеры ЦО [20 - 22] с преимущественным содержанием *транс*-звеньев.

На рис. 1 представлены данные, отражающие влияние ЛО на выход олигомеров циклооктадиена-1,5 (ЦОД), образующихся в присутствии катализатора А. В зависимости от природы ЛО и его концентрации последний может приводить к замедлению процесса полимеризации циклодиена. α -Олефины при использовании в качестве регуляторов молекулярной массы до определенной концентрации по отношению к ЦОД не влияют на выход олигомеров. Выше некоторых критических значений молярных отношений ЛО : ЦОД повышение концентрации регулятора понижает выход продуктов сометатезиса. Для гептена-1 и 4-винилциклогексена критическая концентрация составляет 25 - 30 мол. % к ЦОД.

В случае ЛО внутренней двойной связью характер влияния регулятора изменяется при переходе к более высокомолекулярным гомологам. Для бутена-2 критическая концентрация по крайней мере превышает 30 мол. % к ЦОД, тогда как *транс*-октен-4 вызывает резкое понижение выхода олигомеров при содержании менее 5 мол. % к циклодиену.

Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 1 и 2, свидетельствует о том, что эффективность замедляющего действия ЛО определяется не только его природой, но зависит и от природы циклоолефина и используемой каталитической системы. Замена ЦОД на циклопентен (ЦП) резко увеличивает эффективность замедляющего действия как α -олефинов, так и олефинов с внутренней двойной связью. Дозировка бутена-2 и гексена-1 в количестве 5 мол. % к ЦП вызывает понижение выхода олигомеров на 20% (рис. 2), в то время как их введение в указанных количествах при полимеризации ЦОД не влияет на выход продуктов сометатезиса (рис. 1). Следует отметить, что при использовании в качестве

основного мономера ЦП эффекты воздействия α - и β -олефинов на скорость полимеризации циклоолефина близки.

При переходе от катализитической системы А к катализатору Б влияние ЛО на кинетику полимеризации ЦП резко понижается. Введение гексена-1 в количестве 20 мол. % к ЦП в присутствии катализатора А вызывает двукратное снижение выхода олигомеров против 5% уменьшения конверсии мономеров в присутствии катализатора Б.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что ЛО в зависимости от типа используемой катализитической системы, природы циклического и линейного олефинов и условий осуществления реакции в большей или в меньшей степени может проявлять свойства слабого замедлителя процесса полимеризации ЦО. Выявление причин наблюдаемых эффектов представляется достаточно трудной задачей, поскольку при сометатезисе ЦО и ЛО кроме реакций роста и передачи цепи возможно протекание целого ряда других реакций (диспропорционирование ЛО, вырожденный метатезис α -олефинов, меж- и внутримолекулярные реакции и реакции *цис*- и *транс*-изомеризации двойных связей полимерной цепи), реализацию которых в полимеризационной системе в общем случае необходимо учитывать. Кроме того, при рассмотрении механизма реакции сометатезиса необходимо учитывать и стереоспецифичность действия катализитической системы.

Как было показано в работах [20 - 22], в присутствии катализаторов А и Б в выбранных условиях образуются линейные олигомеры ЦО с преимущественным содержанием *транс*-звеньев. По данным работ [10, 23, 24], полиалкенилены, содержащие более 50% *транс*-звеньев, характеризуются статистическим распределением *цис*- и *транс*-звеньев в полимерной цепи, поэтому с большой долей вероятности следует ожидать статистического распределения звеньев и в продуктах сометатезиса.

В работах [25, 26] на примере ряда катализитических систем и различных пар ЦО-ЛО было показано, что в процессе сометатезиса доминирующей реакцией с участием α -олефинов является реакция передачи цепи с образованием комплекса вторичного карбена. Аналогичные результаты были получены нами [27] и при осуществлении сометатезиса ЦП и α -олефинов в присутствии катализатора Б.

Учитывая изложенные выше особенности реакции сометатезиса и основываясь на представлениях о механизме образования полиалкениленов со статистическим распределением двойных связей [2, 23], олигомеризацию ЦО в присутствии

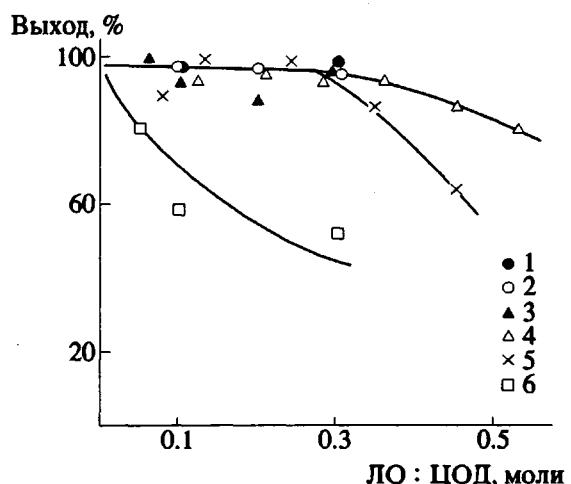


Рис. 1. Зависимость выхода линейных олигомеров ЦОД от концентрации ЛО. 1 – бутен-1; 2 – бутен-2; 3,4 – гексен-1; 5 – 4-винилциклогексен; 6 – транс-октен-4.

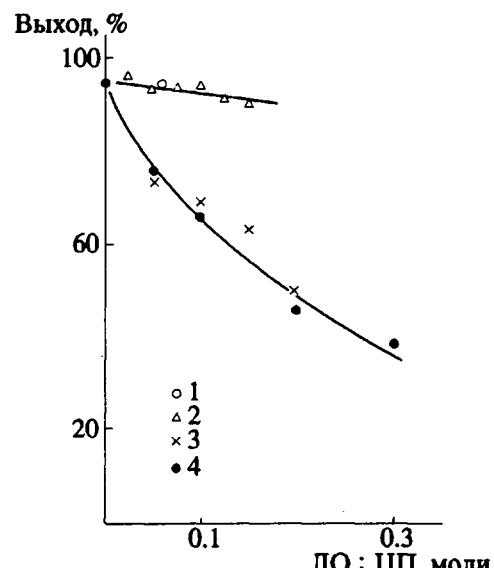
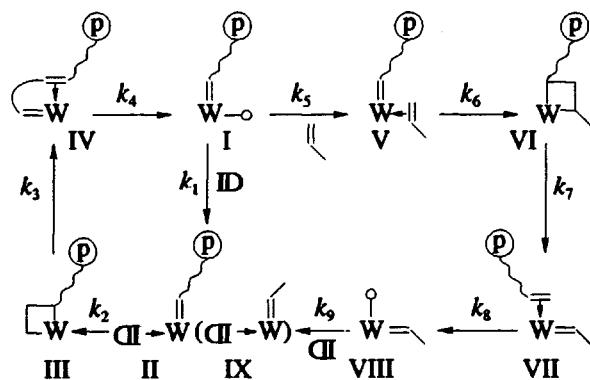


Рис. 2. Зависимость выхода линейных олигомеров ЦП от концентрации ЛО. 1, 4 – бутен-2; 2, 3 – гексен-1. Катализитическая система: 1, 2 – Б; 3, 4 – А.

ЛО (на примере α -олефинов) можно представить в виде схемы



Процесс полимеризации, описываемый этой схемой, представляет собой монотонное повторение актов координации мономера у карбенового комплекса, образование металлоцикlobутанового интермедиата, регенерации нового карбенового комплекса, содержащего в координационной сфере переходного металла ближайшую двойную связь полимерной цепи, и декоординацию этой двойной связи. В случае сометатезиса в системе реализуются не только комплексы, содержащие ЦО и растущую полимерную цепь (I - IV), но и комплексы, содержащие линейный олефин и его фрагменты (V - IX).

Поскольку в ходе сометатезиса в отличие от гомополимеризации исчерпывание ЦО осуществляется за счет взаимодействия не только с комплексом I, но и с комплексом VIII, более низкая реакционная способность комплекса VIII по сравнению с I могла бы являться причиной понижения скорости исчерпывания ЦО. Но считать эти комплексы различающимися по своей активности нет никаких причин. В связи с этим реакции с константами k_1 и k_9 в первом приближении можно рассматривать как тождественные.

В случае $k_5 \ll k_1$ наличие ЛО в полимеризационной системе не оказалось бы столь значительного влияния на скорость исчерпывания ЦО. Кроме того, опубликованные ранее данные [3, 6, 28] свидетельствуют о том, что активность α -олефинов в реакциях сометатезиса близка к активности ЦО.

Таким образом, при $k_1 = k_9$ и $k_5 = k_1$ только более высокая стабильность любого из комплексов V, VI и VII, по сравнению с аналогичными комплексами II, III и IV, может привести к уменьшению скорости полимеризации ЦО в сометатезисе по сравнению с гомополимеризацией. Совершенно очевидно, что причиной такого различия является тот факт, что метатезис ЛО является статистическим процессом и в отличие от полимеризации ЦО не сопровождается тепловым эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Маковецкий К.Л. Полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВНИТИ, 1977. Т. 9. С. 129.
- Ivin K.J. Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
- Kelly W.J., Calderon N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. No. 6. P. 911.
- Mocella M.T., Busch M.A., Muettterties E. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. No. 5. P. 1283.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлева В.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1075.
- Harrison J.-L., Chauvin Y. // Macromol. Chem. 1971. V. 141. P. 161.
- Lal J., Smith R.R. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. No. 6. P. 775.
- Lal J., Smith R.R., O'Connor J.M. // J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr. 1972. V. 13. No. 2. P. 914.
- Oreshkin I.A., Red'kina L.I., Kershenbaum I.L., Chernenko G.M., Makovetskii K.L., Tinyakova E.I., Dolgoplosk B.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. P. 447.
- Ситковский А.И. Дис ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1980.
- Ardill H.E., Greene R.M.E., Hamilton J.G., Ho H.T., Ivin K.J., Lapienis G., McCann G.M., Rooney J.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 26. No. 1. P. 275.
- Ivin K.J., Rooney J.J., Beneze L., Hamilton J.G., Lam L.M., Lapienis G., Reddy B.S.R., Ho H.T. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 447.
- Ho H.T., Ivin K.J., Rooney J.J. // J. Molec. Catal. 1982. V. 15. P. 245.
- Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Орешкин И.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1109.
- Pampus G., Witte J., Hoffman M. // Rev. Gen. Caout. Plast. 1970. V. 47. P. 1343.
- Бадамшина Э.Р., Тленкопачев М.А., Коршак Ю.В., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 828.
- Patton P.A., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. No. 4. P. 778.
- Копьева И.А., Орешкин И.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 2. С. 374.
- Ефимов В.А., Туров Б.С., Шилов А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
- Шапиро Ю.Е., Ефимов В.А., Туров Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 506.
- Ефимов В.А., Сумерекин А.Н., Туров Б.С., Вячеславова М.В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
- 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.
- Ivin K.J., Laverty D.T., O'Donnell J.H., Rooney J.J., Stewart C.D. // Macromol. Chem. 1979. V. 180. No. 8. P. 1989.
- Ivin K.J., Laverty D.T., Rooney J.J. // Macromol. Chem. 1978. V. 179. No. 1. P. 253.
- Katz T.J., McGinnis J. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. No. 6. P. 1592.
- Katz T.J., McGinnis J. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1903.
- Ефимов В.А., Туров Б.С. // Основной органический синтез и нефтехимия. Межвуз. сб. Ярославль, 1984. С. 15.
- Korshak Y.V., Tlenkopatchev M.A., Dolgoplosk B.A., Avdeikina E.G., Kiteporov D.F. // J. Mol. Catal. 1982. V. 15. P. 207.

Effect of Linear Olefins on Polymerization of Cycloolefins

V. A. Efimov, Yu. Yu. Areshin, and B. S. Turov

Yaroslavl' Polytechnic Institute, Moskovskii Prospekt 88, Yaroslavl', 150053 Russia

Abstract – Polymerization of cyclooctadiene-1,5 and cyclopentene in the presence of linear olefins was studied. The authors were the first to show that open-chain olefins can slow down polymerization of cycloolefins. The inhibiting effect of linear olefins depends on the nature of a particular cycloolefin, the catalytic system, and the chain transfer agent.