

УДК 541.64:539.2:547.313

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ СОМЕТАТЕЗИСА ЦИКЛОПЕНТЕНА И α -ОЛЕФИНОВ

© 1997 г. В. А. Ефимов, О. Б. Уставщикова, Б. С. Туров, Г. А. Ефимова

Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 18.12.96 г.

Принята в печать 27.03.97 г.

Исследована активность каталитических систем метатезиса WCl_6 –хлоранил– $Al(i-Bu)_3$, WCl_6 –фенол– $Al(i-Bu)Cl_2$, WCl_6 –эпихлоргидрин– $Al_2(i-Bu)_3Cl_3$ и WCl_6 –эпихлоргидрин– $(C_3H_5)_2SiMe_2$ в реакции образования содимеров циклопентена и линейных олефинов выше 0°C. Показана зависимость активности катализатора от стереоспецифиности его действия. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C исследована микроструктура линейных диенов, триенов и олигомеров, полученных при сометатезисе циклопентена с бутеном-1 и гексеном-1. Показано влияние первого звена на вероятность образования последующих двойных связей цепи в *цикло-* или *транс*-конфигурации.

Сометатезис циклических (ЦО) и линейных олефинов (ЛО) позволяет легко регулировать ММ образующихся продуктов: от полиалкениленов с требуемой ММ, до линейных олигомеров или набора диенов, триенов и т.д. [1]. Сометатезис циклических и несимметричных линейных олефинов в общем случае приводит к образованию трех гомологических рядов полиенов, соотношение между которыми для данного ЦО в основном зависит от типа используемой каталитической системы [2] и глубины реакции [1].



А



Б



В

Активность ЛО в реакции передачи цепи определяется его природой [3] и стереоспецифичностью действия каталитической системы [4].

Исследования сометатезиса циклических и линейных олефинов в основном были направлены на изучение механизма реакции и ее особенностей, связанных с селективностью образования при передаче цепи карбеновых комплексов различного типа [1, 5, 6]. Исследование микроструктуры теломеров было сосредоточено на определении концевых групп [1]. Исключение составляют работы [7, 8], в которых выполнен анализ диадного состава теломеров циклооктадиена-1,5.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы каталитической системы на процесс сометатезиса циклопентена (ЦП) и ЛО при температуре реакции выше 0°C и микроструктуру образующихся продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сометатезис ЦП и ЛО осуществляли в присутствии каталитических систем WCl_6 –хлоранил– $Al(i-Bu)_3$ (I), WCl_6 –фенол– $Al(i-Bu)Cl_2$ (II), WCl_6 –эпихлоргидрин– $Al_2(i-Bu)_3Cl_3$ (III) и WCl_6 –эпихлоргидрин– $(C_3H_5)_2SiMe_2$ (IV).

Сометатезис проводили в стеклянных автоклавах. Растворитель (толуол), ЦП и ЛО сушили активированной окисью алюминия и цеолитами до содержания остаточной влаги менее 0.001%. Диметилдиаллилсилан перегоняли в вакууме. WCl_6 очищали от оксихлоридов прогревом в вакууме при 170°C. Алюминийорганические соединения перегоняли в вакууме и использовали в виде толуольных растворов. Каталитический комплекс готовили в среде мономера путем последовательного введения растворов компонентов катализатора в шихту. В случае каталитической системы III соль вольфрама использовали в виде соединения $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4$, которое получали смешением толуольных растворов WCl_6 и ЭХГ, в случае катализатора II – в виде продукта взаимодействия с фенолом, который готовили согласно работе [9].

Разделение продуктов реакции проводили на эффективной ректификационной колонке. Чистота полученных индивидуальных углеводородов по данным ГЖХ-анализа не ниже 96%.

Структуру продуктов сометатезиса ЦП с α -олефинами исследовали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Спектры записывали на спектрометрах “Tesla” (BX-567A и BS-587A) с рабочей частотой соответственно 25.142 и 20.114 МГц в режиме фурье-преобразования. Стабилизацию проводили на ядрах дейтерия дейтерохлороформа. Химические сдвиги отсчитывали от сигнала ТМС – внутреннего стандарта. С целью получения достоверной

Таблица 1. Полимеризация циклопентена в присутствии гексана-1 ($[ЦП]_0 = 6.5$ моль/л, $[ЛО]_0 : [ЦП]_0 = 0.2$)

Каталлизатор	Температура полимеризации, °С	Конверсия, %		\bar{M}_n	Содержание транс-звеньев, %
		ЦП	гексен-1		
I	20	93.0	86.0	560	88.0
	-10	94.7	88.7	490	83.7
	-15	73.4	-	-	77.5
	-30	68.4	-	-	83.5
II*	20	56.3	-	-	84.3
	-10	60.5	-	-	81.2
	-10	59.7	-	-	76.3
III	20	72.0	40.2	1640	77.8
	-10	80.7	43.8	1320	78.1
	-10	91.8	-	965	72.5
	-40	50.9	24.0	990	62.6
IV**	12	14	-	-	48
	0	38	-	-	31
	-15	45	-	-	6

* $[ЦП]_0 = 1.6$ моль/л, $[ЛО]_0 < 1 \times 10^4$ моль/л.

** $[ЦП]_0 = 4.0$ моль/л, $[ЛО]_0 < 4 \times 10^4$ моль/л.

количественной информации снимали ядерный эффект Оверхаузера, применяя импульсную шумовую развязку от ядер Н, и релаксационные искажения, используя 10–15-градусные импульсы со временем задержки до 30 с. Ширина записи спектра 3 кГц (в отдельных случаях для улучшения разрешения – 760 Гц), ширина полосы шума 800 Гц.

При отнесении сигналов использовали литературные данные по хим. сдвигам полипентенилена [10], теломеров ЦП [11], различных линейных олефинов и алканов C_8-C_{11} [12], аддитивную схему Lindeman-Adams [13] с учетом поправок на присутствие двойных связей, а также методику ADEPT, позволяющую раздельно фиксировать ядра ^{13}C с различной степенью протонизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические комплексы I–IV являются высокоэффективными при полимеризации и линейной олигомеризации ЦП [9, 14–17], что также подтверждается данными, представленными в табл. 1. Основное различие действия этих систем заключается в степени чувствительности микроструктуры цепи к изменению температуры полимеризации (табл. 1). В присутствии катализатора I образуются линейные олигомеры с наиболее низким содержанием цис-звеньев σ_c , которое практически не зависит от температуры полимериза-

ции. При последовательном переходе от катализатора I к катализатору IV наблюдается тенденция к увеличению σ_c при положительных температурах и к усилению температурной зависимости микроструктуры цепи.

Основными продуктами сометатезиса ЦП и α -олефинов в присутствии каталитических систем I–III являются полиены несимметричной серии Б, что находится в полном соответствии с ранее опубликованными данными [2, 18]. Соотношение $[B] : ([A] + [B] + [V])$ превышает 0.98. Содержание полиенов в продуктах реакции определяется их степенью полимеризации n и снижается с ее увеличением. Например, соотношение диен ($n = 1$) : триен ($n = 2$) : тетраен ($n = 3$) серии Б для катализатора III составляет 1 : 0.8 : 0.47 при мольном соотношении ЦП : W = 1000 и 1 : 0.44 : 0.19 при ЦП : W = 500.

Результаты исследований сометатезиса ЦП и ЛО в присутствии каталитических систем I–IV (табл. 2) в сопоставлении с данными табл. 1 свидетельствуют о наличии корреляции между отмеченными выше свойствами катализаторов и выходом диенов. Во-первых, наиболее высокий выход диенов достигается при использовании каталитических систем I и II, приводящих к образованию линейных олигомеров с наиболее высоким содержанием транс-звеньев ($1 - \sigma_c$) при положительных температурах. Во-вторых, чем выше чувствительность катализатора при формировании структуры цепи к температуре полимеризации, тем ниже выход диенов. Следует отметить и тенденцию к уменьшению выхода диенов при увеличении мольного соотношения $[\alpha\text{-олефина}]_0 : [ЦП]_0$, снижении температуры и увеличении ММ α -олефина (табл. 2).

Из продуктов реакции сометатезиса ЦП и бутена-1 выделены nonадиен-1,6, тетрадекатриен-1,6,11 и олигомеры с $n > 2$; ЦП и гексана-1 – ундекадиен-1,6, гексадекатриен-1,6,11 и олигомеры с $n > 2$.

Указанные соединения исследованы методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Анализ спектров проведен на примере наиболее сложных спектров ундекадиена и гексадекатриена, представленных на рис. 1 и 2 соответственно. Конфигурационная изомерия внутренней двойной связи ундекадиена-1,6 (рис. 1) проявляется в расщеплении сигналов атомов углерода, находящихся по отношению к ней в α -, β - и γ -положениях. Гексадекатриен-1,6,11 содержит в алифатической области спектра ^{13}C (рис. 2) новый, по сравнению со спектром диена, сигнал при 29.87 м. д. Положение данного сигнала, а также характер его расщепления позволяют отнести его к углероду C_9 . Углерод C_9 , находящийся в β -положении по отношению к обеим внутренним двойным связям, содержит информацию о диадном составе гексадекатриена. Кроме диадного состава спектр триена содержит информацию о соотношении цис-транс-структур

Таблица 2. Условия синтеза и выход содимеров ЦП и ЛО

Катализатор	Олефин	Мольное отношение		Температура полимеризации, °C	Время реакции, ч	Выход диена, %
		[ЛО] ₀ : [ЦП] ₀	[C=C] : [W]			
I	Бутен-2	8	2000	-5-0	2	3.3
	Бутен-1	1	500	0	1	4.8
II	Гексен-1	5	2000	20	1	3.2
	Бутен-1	1	500	0	1	0.27
III	Гексен-1	1	250	20	1	10
	»	1	500	20	1	4.5
III	»	1	1000	20	1	6.1
	Бутен-2	8	2000	5-0	2	0.73
IV	»	2.4	1300	7	2	0.2
	Бутен-1	1	500	0	1	0.18
IV	Бутен-2	2.5	2000	5-0	2	0.01
	Бутен-1	1	500	0	1	0.06

отдельно для каждой внутренней двойной связи (сигналы углеродов C₄ и C₁₅ гексадекатриена-1,6,11).

Поскольку при сометатезисе циклических и α -олефинов передача цепи на ЛО протекает в ос-

новном с образованием комплекса вторичного карбена [5], последовательность образования двойных связей в продуктах сометатезиса ЦП и α -олефинов можно представить в следующем виде:



Номер двойной связи N 1

Диады

M₂M₁

2

M₁M₁

n + 1

M₁M₂

Результаты исследования структуры двойных связей в продуктах сометатезиса ЦП с бутеном-1 и

гексеном-1 методом ЯМР ¹³C представлены в табл. 3. Анализ данных таблицы позволяет



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

и

з

ж

е

д

г

в

б

а

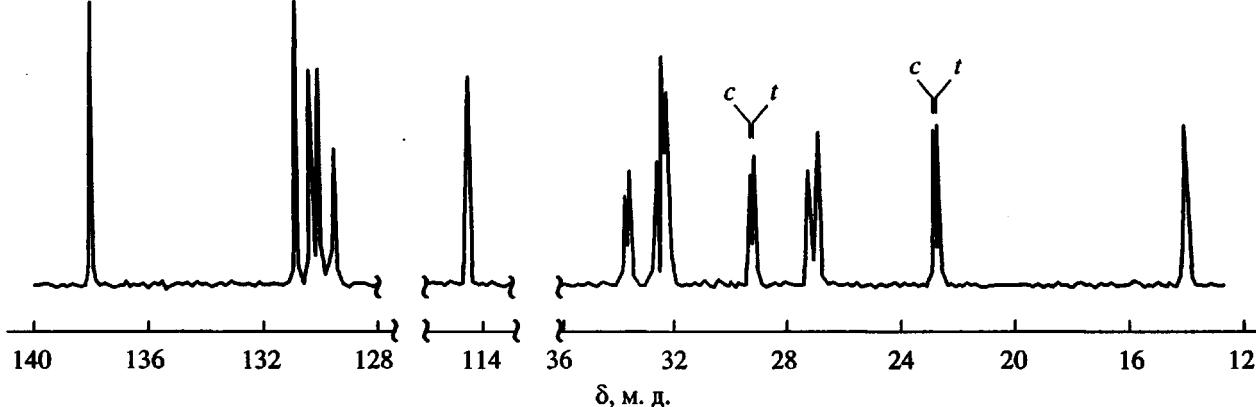


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C ундекадиена-1,6. а – C₁₁ (14.03 м. д.); б – C₁₀ (*транс*-22.36; *цик*-22.51 м. д.); в – (C₅, C₈)-*цик*(26.80–27.10); г – C₄(*транс*-29.12; *цик*-29.23); д – (C₅, C₈) – *транс*, C₉ (32.07–32.52); е – C₃(*транс*-33.41; *цик*-33.53); ж – C₁(114.50); з – (C₆, C₇) – (*транс* + *цик*) (128.35–130.89); и – C₂(138.81). Для сигналов в, д, з в условиях эксперимента данных для проведения идентификации недостаточно.

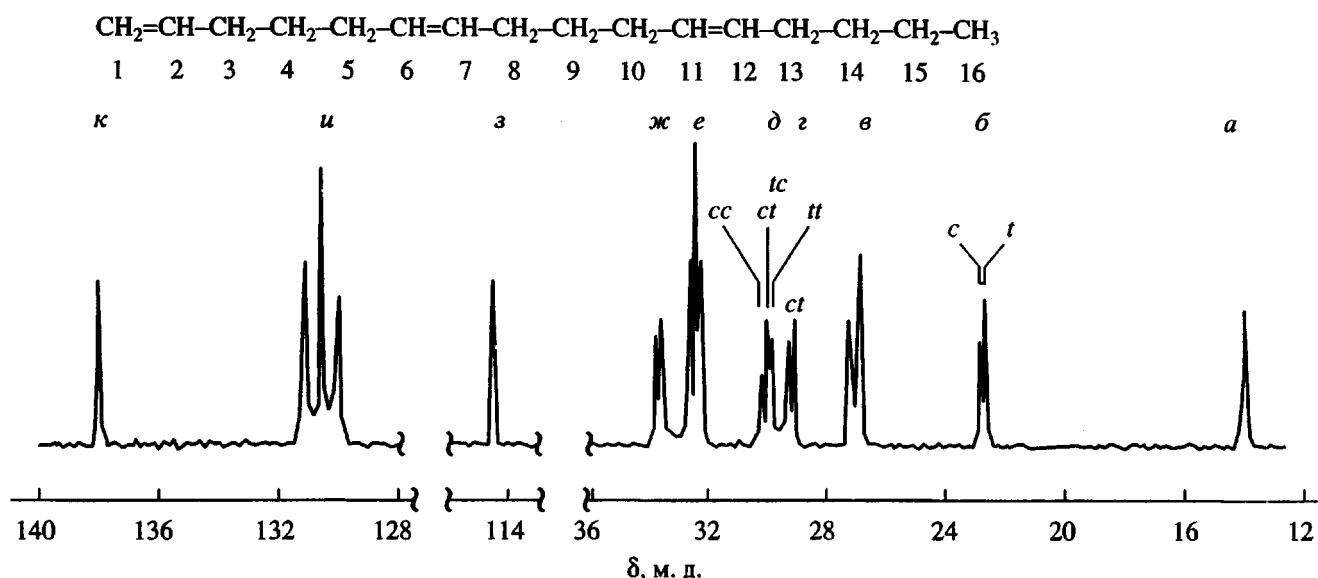


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C гексадекатриена-1,6,11. α – $\text{C}_{16}(14.030)$; β – C_{15} (*транс*-22.40; *цик*-22.51); γ – $(\text{C}_5, \text{C}_8, \text{C}_{10}, \text{C}_{13})$ – *цик*(26.84–27.10); δ – C_4 (*транс*-29.02; *цик*-29.14); ϵ – C_9 (*tt* – 29.77; (*tc* + *ct*) – 29.87; *cc* – 30.03); ε – $(\text{C}_5, \text{C}_8, \text{C}_{10}, \text{C}_{13})$ – *транс*, C_{14} – (*цик* + *транс*) (32.07–32.520); ϑ – C_5 (*транс*-33.40; *цик*-33.77); ς – $\text{C}_1(114.50)$; ι – $(\text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_{11}, \text{C}_{12})$ – (*цик* + *транс*) – (129.54–130.45); κ – $\text{C}_2(138.61)$. Для сигналов ε , ε , ι и ς в условиях эксперимента данных для проведения идентификации недостаточно.

выявить ряд закономерностей, связанных с влиянием природы используемого катализатора, ЛО и n на общее содержание *транс*-звеньев и характер их распределения вдоль цепи.

Проведение реакции в условиях $[\alpha\text{-олефин}]_0 : [\text{ЦП}]_0 > 1$ в отличие от условий табл. 1 приводит к существенной дифференциации структуры образующихся продуктов сометатезиса в зависимости от типа используемого катализатора и степени их полимеризации. Катализатор I обусловливает образование олигомеров с таким же высоким содержанием *транс*-звеньев, как и при $[\alpha\text{-олефин}]_0 : [\text{ЦП}]_0 = 0.2$. В присутствии катализатора II образуются продукты с соотношением *транс*- и *цик*-структур, равным ~ 1.2 , что значительно ниже, чем в условиях табл. 1.

При этом оказывается существенно различным влияние степени полимеризации теломеров на общее содержание *транс*-звеньев и характер их распределения. При переходе от ундекадиена-1,6 к гексадекатриену-1,6,11, синтезированных под действием катализатора II, общее содержание *цик*-звеньев практически не изменяется (табл. 3). Снижение σ_c в олигомерах с $n > 2$ ($\text{ЦП} + \text{гексен-1}$), по сравнению с указанными двумя соединениями, связано, по-видимому, с протеканием вторичных процессов *цик*-*транс*-изомеризации. Олигомеры с $n > 2$, синтезированные в присутствии катализатора I, характеризуются практически одинаковым σ_c , но увеличение длины ал-

кильного радикала R в олефине $\text{CH}_2=\text{CHR}$ оказывает влияние на характер их распределения, приводя к слабо выраженному блочному распределению в олигомерах с $n > 2$ на основе ЦП и гексена-1.

Переход от олигомеров к триенам и диенам для обеих реакционных систем ($\text{ЦП} + \text{бутен-1}$ и $\text{ЦП} + \text{гексен-1}$) приводит к снижению общего содержания *цик*-звеньев, которое наиболее ярко выражено в случае использования бутена-1. Следует отметить, что вероятность образования первой двойной связи ($N = 1$) в *цик*-конфигурации в тримерах значительно выше, чем в диенах. Переход от первой двойной связи ко второй в триенах связан с резким снижением вероятности ее образования в *цик*-форме, причем в последнем случае вероятность появления *цик*-структуры несколько ниже аналогичной вероятности для внутренней двойной связи в диенах.

Указанные эффекты нивелируются при использовании в качестве регулятора ММ гексена-1: вероятность образования любой двойной связи в *цик*-конфигурации в димерах и тримерах несколько выше, чем при использовании бутена-1.

В общем случае микроструктура полимерной цепи является результатом стереоспецифичности действия катализитической системы и одновременно протекающей реакции *цик*-*транс*-изомеризации двойных связей. Низкая конверсия исходных олефинов и непродолжительное время проведения реакции (табл. 2)

Таблица 3. Микроструктура цепи продуктов сометатезиса циклопентена и α -олефинов

Катализатор	Олефин	Соединение	$\sigma_c(M_2M_1)^*$	$\sigma_c(M_1M_1)^*$	σ_c	cc	$(ct + tc)$	tt	r_c^{**}	r_t^{***}	$r_c r_t$
I	Бутен-1	Нонадиен-1,6	0.09	—	0.09	—	—	—	—	—	—
		Тетрадекатриен-1,6,11	0.20	0.14	0.17	<0.01	0.23	0.77	—	6.7	—
		Олигомеры с $n > 2$	—	—	0.16	0.03	0.26	0.71	0.23	5.5	1.27
I	Гексен-1	Ундекадиен-1,6	0.13	—	0.13	—	—	—	—	—	—
		Гексадекатриен-1,6,11	0.17	0.11	0.14	<0.01	0.26	0.74	—	6.7	—
		Олигомеры с $n > 2$	—	—	0.15	0.04	0.21	0.75	0.38	7.1	2.7
II	Гексен-1	Ундекадиен-1,6	0.45	—	0.45	—	—	—	—	—	—
		Гексадекатриен-1,6,11	0.43	0.45	0.44	0.19	0.50	0.31	0.76	1.2	0.94
		Олигомеры с $n > 2$	—	—	0.38	0.12	0.42	0.46	0.57	2.2	1.25

* Фракции *цикло*-двойных связей в M_2M_1 и M_1M_1 диадах соответственно.

** cc/ct .

*** tt/c .

позволяют считать вклад реакции изомеризации в микроструктуру цепи несущественным. Следовательно, данные, представленные в табл. 3, являются результатом стереорегулирования в элементарном акте.

В условиях этого предположения можно сделать определенный вывод о взаимосвязи стереорегулирования и вероятности передачи цепи на ЛО при образовании триенов. Вероятность реакции передачи цепи на ЛО зависит от конфигурации последней двойной связи полимерной цепи $((M_1M_1)_n)$: чем выше вероятность ее нахождения в *транс*-форме, тем выше вероятность реакции передачи. При этом реакция передачи цепи протекает только при определенной вероятности нахождения этой связи в *цикло*-конфигурации, которая несколько выше $(1 - \sigma_c)(\sigma_c((M_1M_1)_n) < \sigma_c)$. Как уже отмечалось, наблюдается различие конфигураций первой и второй двойных связей в этих соединениях. Более высокая вероятность нахождения связи ($N = 1$) в *цикло*-конфигурации по сравнению с $\sigma_c(\sigma_c(M_2M_1) > \sigma_c)$ и особенно с аналогичной вероятностью для связи ($N = 2$) ($\sigma_c(M_2M_1) > \sigma_c(M_1M_1)$) является, очевидно, следствием влияния концевого звена полимерной цепи ($RCH=$). Нонадиен-1,6 и ундекадиен-1,6 в этом смысле нетипичны, поскольку само их появление связано с выполнением условия $\sigma_c(M_2M_1) < \sigma'_c$, где $\sigma'_c - \sigma_c$ олигомеров с $n > 2$. Поскольку сометатезис циклического и линейного олефинов можно рассматривать как особый, частный случай сополимеризации, наблюдающуюся закономерность можно интерпретировать в качестве известного эффекта влияния природы предыдущего звена полимерной цепи на структуру образующейся двойной связи в сополи-

мере. Влияние концевого звена ($RCH=$) на $\sigma_c(M_2M_1)$ в триенах аналогично эффекту снижения температуры реакции, приводящему в возрастанию вероятности образования двойной связи в *цикло*-конфигурации и росту блочности [1].

На основании полученных данных можно сделать два основных вывода: активность катализитической системы в реакции сометатезиса ЦГ и ЛО определяется стереоспецифичностью ее действия; структура двойных связей образующихся полиенов зависит не только от природы используемого катализатора, но и от степени полимеризации теломера и расположения двойной связи в молекуле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivin K.J. Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
2. Herrison J.-L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1970. B. 141. S. 161.
3. Pampus G., Witter J., Hoffmann M. // Rev. Gen. Caout. Plast. 1970. B. 47. S. 1343.
4. Ofstead E.A., Lawrence J.P., Senyek M.L., Calderon N. // J. Mol. Catal. 1980. V. 8. № 1-3. P. 227.
5. Katz T.J., McGinnis J. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 6. P. 1592.
6. Katz T.J., McGinnis J. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 6. P. 1903.
7. Pinazzi C.P., Guilmet I., Reyx D. // Tetrahedron Lett. 1976. № 13. P. 989.
8. Pinazzi C.P., Campistron I., Reyx D. // Bull. Soc. Chim. France. 1977. P. 896.
9. Ходжемиров В.А., Евдокимова В.А., Чередниченко В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 10. С. 727.

10. *Chen H.Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1974. V. 12. P. 85.
11. *Ivin K.J., Lillie S., Rooney J.J.* // *Makromol. Chem.* 1978. V. 179. № 12. S. 2787.
12. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969. Т. 2.
13. *Lindeman L.P., Adams J.Q.* // *Analyt. Chem.* 1971. V. 43. № 10. P. 1245.
14. Денисова Т.Т. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1984.
15. *Ефимов В.А., Туро́в Б.С., Шилов А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
16. *Коршак Ю.В., Туро́в Б.С., Варданян Л.М., Ефимов В.А., Тленкопачев М.А., Кошевник Ю.А., Долгоплоск Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 781.
17. *Пакура Н.И., Маковецкий К.Л., Гантмахер А.Р., Долгоплоск Б.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 509.
18. *Kelly W.J., Calderon N.* // *J. Macromol Sci., Chem.* 1975. V. 9. № 6. P. 911.

Microstructure of the Products of Cometathesis of Cyclopentene and α -Olefins

V. A. Efimov, O. B. Ustavshchikov, B. S. Turov, and G. A. Efimova

*Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150053 Russia*

Abstract—The activity of the metathesis catalytic systems WCl_6 –chloroanil– $Al(iso\text{-}Bu)_3$, WCl_6 –phenol– $Al(iso\text{-}Bu)Cl_2$, WCl_6 –epichlorohydrin– $Al_2(iso\text{-}Bu)_3Cl_3$, and WCl_6 –epichlorohydrin– $(C_3H_5)_2SiMe_2$ in formation of codimers of cyclopentene and linear olefins at temperatures above $0^\circ C$ was studied. It was shown that the activity of a catalyst depends on its stereospecificity. Using ^{13}C NMR spectroscopy, the microstructure of linear dienes, trienes, and oligomers obtained by cometathesis of cyclopentene with 1-butene and 1-hexene was studied. It was established that the first unit affects the probability of formation of subsequent double bonds in *cis* or *trans* configuration.