

УДК 541.64:542.952:547.313

ВЛИЯНИЕ α -ОЛЕФИНОВ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

© 1998 г. В. А. Ефимов

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

Поступила в редакцию 03.11.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Исследован процесс сометатезиса циклооктадиена-1,5 и циклопентена с α -олефинами $C_3\dots C_{14}$ нормального строения и установлено замедляющее влияние последних на полимеризацию циклопентена. Указанный эффект связан с уменьшением скорости внутримолекулярных реакций перераспределения двойных связей и декоординации последней двойной связи на стадиях перекрестного метатезиса с участием молекулы циклоолефина по сравнению со скоростью аналогичных реакций в случае его гомополимеризации. Эффективность замедляющего действия α -олефинов возрастает с увеличением длины алкильного заместителя при двойной связи. Определены эффективные энергии активации реакций расходования циклопентена (73.4 кДж/моль) и гексена-1 (90.6 кДж/моль). Установлено, что активность гексена-1 в реакции сометатезиса по отношению к циклопентену уменьшается с понижением температуры.

Известно, что при полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла введение в полимеризационную систему второго мономера (циклического [1, 2] или линейного [3, 4] олефина) вызывает изменение скорости расходования первого мономера в реакции сометатезиса по сравнению со скоростью его расходования при гомополимеризации. Результаты работ [1, 2] были интерпретированы авторами как отсутствие влияния напряженности цикла E_n мономеров на скорость их расходования. При этом принимали, что кинетический контроль процесса осуществляется на стадии внедрения циклоолефина в комплекс металл–карбен–олефин. В работе [5] процесс сометатезиса циклоолефинов рассмотрен с учетом возможности реализации влияния мономерного звена полимерной цепи, вошедшего в цепь в предыдущем акте внедрения, на процесс образования нового звена не только на стадии координации мономера, но и на стадиях внутримолекулярных реакций перераспределения двойных связей и декоординации вновь образовавшегося звена цепи. В работе [6] с указанных позиций рассмотрена со-полимеризация двух мономеров, один из которых полимеризуется обратимо.

Цель настоящей работы – исследование влияния ММ α -олефина на эффективность его замедляющего действия при полимеризации циклооктадиена-1,5 (ЦОД) и циклопентена (ЦП) под действием

катализитических систем WCl_6 –эпихлоргидрин–изобутилалюминий–сесквихлорид (**А**) и WCl_6 –хлоранил–триизобутилалюминий (**Б**) и анализ полученных данных в рамках современных представлений о механизме метатезиса олефинов на активных центрах, содержащих переходный металл в высоковалентном состоянии, и кинетических схем сометатезиса, рассмотренных в работах [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы подготовки исходных компонентов, проведения полимеризации и сометатезиса описаны ранее [7]. Конверсию ЦП и гексена-1 определяли методом ГЖХ на хроматографе “Цвет-102” с пламенно-ионизационным детектором (хроматографическая колонка: длина 21 м, диаметр 3×10^{-3} м, носитель – цеолит 545, жидкая фаза ПЭГ-1000, $g_{ж.ф} = 20\%$ от массы носителя). Температура испарителя 250°C, колонки: начальная 50°C, конечная 100°C, скорость программирования 0.67 град/с. В качестве внутреннего стандарта использовали толуол или бензол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что эффективность замедляющего действия α -олефина зависит не только от природы используемых катализатора и цикло-

олефина, но в определенных условиях в существенной степени определяется величиной его ММ. Например, при олигомеризации ЦОД под действием катализатора А переход от пропилена к гексену-1 приводит к незначительному (около 5%) понижению выхода продуктов сометатезиса за 30 мин (рис. 1, кривая 2). Наблюдаемый уровень влияния α -олефинов на выход олигомеров циклодиена хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [4], поскольку критическая концентрация гексена-1, после которой наблюдается резкое уменьшение выхода продуктов сометатезиса, образовавшихся за это время, превышает 25 мол. % к мономеру [4]. Однако дальнейшее увеличение ММ α -олефина (при постоянном мольном соотношении [линейный олефин]₀ : [ЦОД]₀ и времени реакции) приводит к еще более сильному снижению скорости процесса – выход олигомеров при использовании в качестве регулятора ММ тетрадецена-1 составляет 56%.

С другой стороны, при полимеризации ЦП под действием той же катализитической системы эффект замедления ярко выражен – выход олигомеров, синтезированных в присутствии α -олефинов в количестве 5 мол. % к ЦП, монотонно убывает с увеличением ММ линейного олефина (рис. 1, кривая 3). При дозировке α -олефинов в количестве 20 мол. % к ЦП (кривая 4) их влияние на скорость полимеризации еще более значительно: в присутствии децен-1 выход олигомеров за 1 ч составляет 12%.

Эффект замедления скорости расходования ЦП в реакции сометатезиса по сравнению с гомополимеризацией, инициируемой катализитической системой Б (рис. 1, кривая 1), проявляется в значительно меньшей степени, чем при использовании катализатора А. При концентрации α -олефинов 7.5 мол. % к ЦП увеличение длины алкильного радикала в $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ с C_1 до C_{12} вызывает лишь незначительное понижение выхода продуктов реакции (за 50 мин с 95 до 90%). Однако повышение концентрации регулятора α -олефина до 50 мол. % к ЦП приводит к заметному увеличению влияния его ММ на скорость полимеризации ЦП и в присутствии катализатора Б (рис. 2).

Более детальное исследование влияния α -олефинов на процесс полимеризации циклоолефинов было проведено на примере сометатезиса ЦП и гексена-1, инициируемого катализитической системой Б. На рис. За в координатах реакции нулевого порядка представлены кинетические зависимости изменения текущей концентрации ЦП, полученные при его сометатезисе с различным количеством гексена-1. Аналогичный порядок реакции по мономеру наблюдали при полимеризации и сополимеризации норборнена, циклоокта-

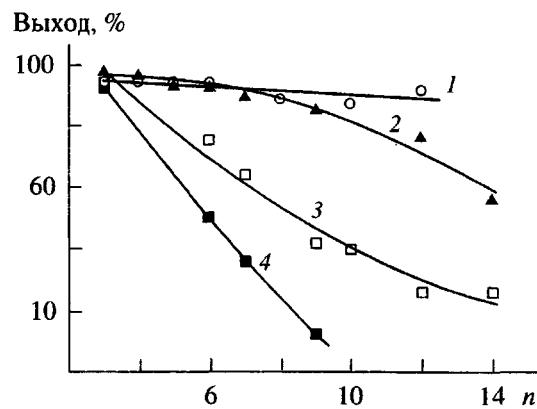


Рис. 1. Влияние α -олефинов C_nH_{2n} на выход линейных олигомеров ЦП (1, 3, 4) и ЦОД (2). Катализитическая система: 1 – Б, 2–4 – А; мольное соотношение $[\alpha\text{-олефин}]_0 : [\text{циклоолефин}]_0 = 0.075$ (1), 0.10 (2), 0.05 (3) и 0.20 (4).

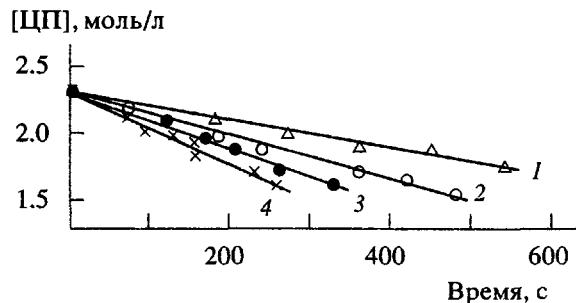


Рис. 2. Влияние α -олефинов на полимеризацию циклопентена. $[\text{ЦП}]_0 = 2.3$ моль/л, $[\text{ЦП}] : [\text{W}] = 1000$, $[\alpha\text{-олефин}]_0 : [\text{ЦП}]_0 = 0.5$, $\alpha\text{-олефин: 1 – децен-1, 2 – октен-1, 3 – гептен-1, 4 – гексен-1}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

диена-1,5, циклооктена и других циклоолефинов в присутствии различных катализитических систем [2, 8–10].

Данные рис. За свидетельствуют о том, что увеличение концентрации регулятора ММ от 3 до 150 мол. % к циклоолефину обуславливает понижение скорости полимеризации в несколько раз. Следует отметить, что процесс протекает без индукционного периода, и только при дозировке гексена-1 в количестве 150 мол. % к ЦП в начале процесса наблюдается небольшой нестационарный период.

При анализе кинетических закономерностей сометатезиса циклических и α -олефинов в общем случае необходимо учитывать возможность одновременного протекания ряда других реакций метатезиса: диспропорционирования линейного олефина и реакции обмена метиленовыми фрагментами, деструкции макромолекул олефином с открытой цепью, внутримолекулярной циклизации и перераспределения макромолекул по длине

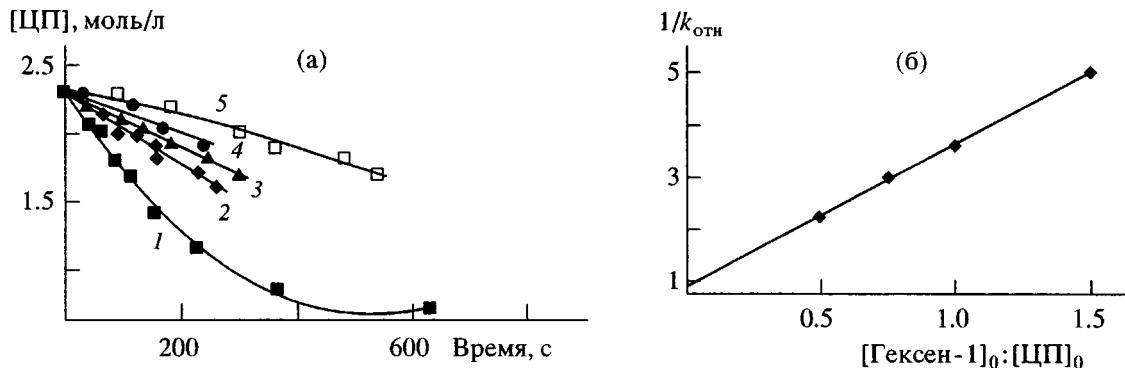


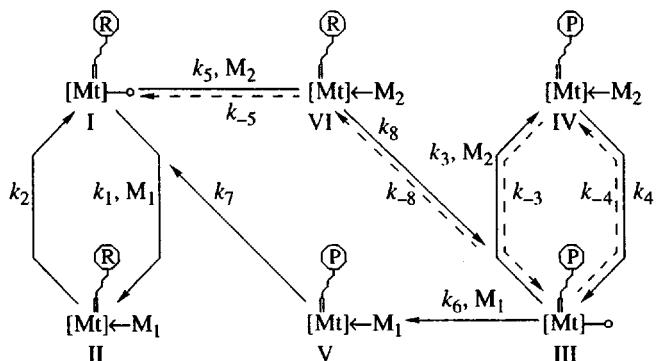
Рис. 3. Зависимость изменения текущей концентрации ЦП в реакции сометатезиса (а) и величины обратной константы скорости (б) от относительной концентрации гексена-1. $[\text{ЦП}]_0 = 2.3 \text{ моль/л}$, $[\text{ЦП}] : [\text{W}] = 1000$, $[\text{гексен-1}]_0 : [\text{ЦП}]_0 = 0.03$ (1), 0.50 (2), 0.75 (3), 1.0 (4) и 1.50 (5), $T = 0^\circ\text{C}$.

[11]. В связи с этим встает достаточно сложная задача оценки вклада того или иного типа реакций в общую картину наблюдаемых закономерностей. Согласно работе [12], порядок скоростей указанных реакций, протекающих в присутствии катализаторов метатезиса, может быть представлен в виде следующей убывающей последовательности: обмен метиленовыми фрагментами между α -олефинами > перекрестный метатезис α -олефинов и линейных олефинов с внутренней двойной связью > метатезис внутренних олефинов > продуктивный метатезис α -олефинов. Поскольку реакции внутримолекулярной циклизации, деструкции и перераспределения макромолекул по длине являются разновидностями реакций метатезиса линейных олефинов с внутренней двойной связью, на основании приведенной выше последовательности реакций представляется вполне допустимым при анализе кинетических закономерностей сометатезиса учитывать только реакции полимеризации циклоолефина, передачи цепи и обмена метиленовыми фрагментами α -олефина.

Известно [13–16], что в процессе линейной олигомеризации циклоолефинов передача цепи на α -олефин происходит преимущественно с образованием комплекса вторичного карбена. Эта закономерность выполняется и при сометатезисе

ЦП с гексеном-1 в присутствии используемой катализитической системы [17].

Учитывая обратимый характер полимеризации ЦП [18–20] и изложенные выше особенности сометатезиса циклических и линейных олефинов, процесс олигомеризации ЦП (M_2) в присутствии α -олефина (M_1) можно представить в виде схемы [6]



где $[\text{Mt}]$ – атом переходного металла с определенным лигандным окружением, Р – полимерная цепь, R – алкильный радикал в $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}$, \circ – вакантное координационное место.

В соответствии с анализом, выполненным в работе [6], влияние линейного олефина на скорость расходования ЦП выражается через константу ($k_{\text{отн}}$), определяемую как отношение скоростей расходования мономера при сометатезисе ($(-\frac{d[M_2]}{dt})_c$) и гомополимеризации ($(-\frac{d[M_2]}{dt})_r$)

$$k_{\text{отн}} = \frac{\left(\frac{-d[M_2]}{dt}\right)_c}{\left(\frac{-d[M_2]}{dt}\right)_r} = \frac{([M_2] - \beta[M_2]_{\text{pr}})(k_3[M_2] + k_4 + k_{-4} + k_{-3}) \left(1 + \frac{\delta[M_1]}{r_2([M_2] - \beta[M_2]_{\text{pr}})}\right)}{1 + \frac{\delta}{\rho} \left[\left(\frac{1}{k_8} + \frac{1}{k_7} + \frac{\gamma\varphi}{k_5[M_2]} \right) k_6[M_1] + \varphi(1 - \beta) \frac{[M_2]_{\text{pr}}}{[M_2]} + (1 - \beta) \frac{k_{-8}}{k_8} \right]},$$

где $\beta = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{[M_2]}{[M_2]_{pr}} + \frac{\delta[M_1]}{r_2[M_2]_{pr}} + 1 \right) - \sqrt{\left(\frac{[M_2]}{[M_2]_{pr}} + \frac{\delta[M_1]}{r_2[M_2]_{pr}} + 1 \right)^2 - 4 \frac{[M_2]}{[M_2]_{pr}}} \right]$; $[M_2]_{pr} = \frac{k_{-3}k_{-4}}{k_3k_4}$ – равновесная концентрация M_2 в реакции гомополимеризации; $[M_2]_{pr} = \frac{k_{-5}k_{-8}}{k_5k_8}$ – равновесная концентрация M_2 в реакции перекрестного метатезиса; $r_2 = \frac{k_3}{k_6}$, $\gamma = \frac{k_8 + k_{-5}}{k_8}$, $\delta = \frac{k_4 + k_{-3}}{k_4}$, $\rho = \frac{k_3[M_2] + k_4 + \beta k_{-4} + k_{-3}}{k_4}$, $\varphi = \frac{k_1[M_1] + k_2}{k_2}$.

Нулевой порядок скорости гомополимеризации по мономеру возможен при условии выполнения для M_1 неравенства

$$k_1[M_1] \gg k_2, \quad (1)$$

а для M_2 – неравенств

$$k_3[M_2] \gg k_4 + k_{-4} + k_{-3} \quad (2)$$

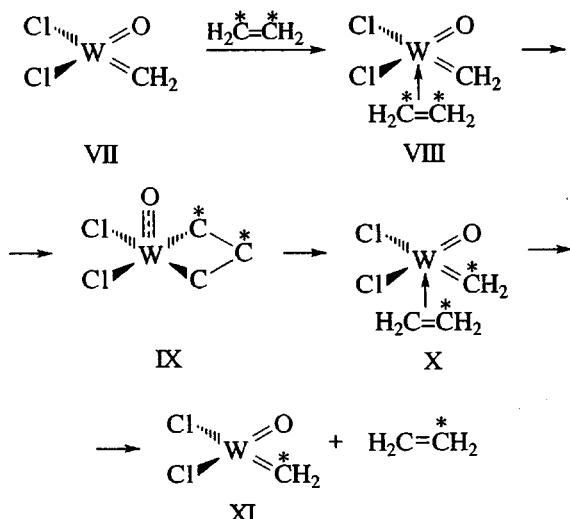
$$[M_2] \gg k_{-3}k_{-4}/k_3k_4 \quad (3)$$

Принимая во внимание неравенства (1) и (2), приходим к следующему выражению для $k_{\text{отн}}$:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\frac{([M_2] - \beta[M_2]_{pr})}{([M_2] - [M_2]_{pr})} \left(1 + \frac{\delta[M_1]}{r_2([M_2] - \beta[M_2]_{pr})} \right)}{1 + \delta \left[\left(\frac{k_4}{k_8} + \frac{k_4}{k_7} \right) \frac{[M_1]}{r_2[M_2]} + \frac{\gamma k_4 r_1 [M_1]^2}{k_2 r_2 [M_2]^2} + (1 - \beta) \frac{k_4}{k_3 [M_2]} \left(\frac{k_1 [M_1] [M_2]_{pr}}{k_2 [M_2]} + \frac{k_{-8}}{k_8} \right) \right]}. \quad (4)$$

Здесь $r_1 = \frac{k_4}{k_7}$.

Для проведения дальнейшего анализа приведенной выше кинетической схемы необходимо остановиться на рассмотрении существующих представлений о механизме реакции метатезиса применительно к катализитическим системам, содержащим переходный металл в высоковалентном состоянии, и, в частности, к системам на основе WCl_6 [21–23]. Согласно работам [24–26], метатезис на катализаторах такого рода протекает с участием оксо-алкилиденового интермедиата и может быть представлен в виде следующей схемы [21, 22]:



Наличие в комплексах VII–XI по крайней мере двух ионных связей $W-Cl$ является условием кovalентности связей металл–кислород и металл–углерод в этих соединениях [22]. В силу этого связь в алкилиденовом фрагменте $W=CHR$ является ярко выраженной ковалентной связью [22, 27], включающей d_σ -орбиталь металла, спаренную с гибридизированной sp^2 -орбиталью атома углерода, и d_π -орбиталь металла, спаренную с p_π -орбиталью углерода. Связь в оксо-группе также является ковалентной, включающей σ - и π -компоненты. В комплексе VII из шести валентных электронов вольфрама два образуют ионные σ -связи с двумя атомами хлора, два включены в ковалентные σ -связи с атомами кислорода и углерода, а оставшиеся два образуют ковалентные π -связи с этими атомами. В соединении IX имеется четыре σ -связи и одна тройная связь металл–оксо-группа, в образовании которой принимают участие две π -орбитали металла.

Таким образом, в соответствии с представлениями о механизме реакции, разрабатываемыми авторами [21, 22], все d_π -электроны металла на всех стадиях процесса участвуют в ковалентных связях с атомами кислорода и углерода алкилиденового лиганда, что делает возможным осуществление координации олефина, в отличие от классической схемы Devar–Cnatt–Duncanson [28, 29], только за счет передачи π -электронов олефина на вакантную d -орбиталь металла. Поскольку олефин выступает в реакции координации, по-видимому,

Потенциалы ионизации циклопентена и олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, константы полярности σ^* и пространственные константы E_s заместителя R

Заместитель R	I_i , эВ	$\sigma^*[30]$	E_s [30]
H	10.507 [31]	+0.490	+1.24
	10.51 [32]		0.00
CH_3	9.73 ± 0.02 [31]	0.000	0.00
	9.73 [32]		
C_2H_5	9.58 ± 0.02 [31]	-0.100	-0.07
	9.63 [32]		
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	9.50 ± 0.02 [31]	-0.115	-0.36
	9.52 [32]		
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	9.46 ± 0.02 [31]	-0.130	-0.39
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	9.43 [31]	-	-0.40
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	8.82 [31]	-	-
Циклопентен	9.01 ± 0.01 [31]	-	-

только как основание Льюиса, его активность в данной реакции должна определяться энергией высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). В связи с этим между первым потенциалом ионизации I_i и скоростью координации олефинов должна наблюдаться зависимость: чем ниже потенциал ионизации (выше энергия ВЗМО), тем больше скорость координации.

В связи с тем, что потенциал ионизации ЦП ниже потенциала ионизации гексена-1 (таблица), можно считать, что константа скорости координации циклоолефина значительно превышает константу скорости координации α -олефина

$$k_3 \gg k_6, \quad k_5 \gg k_1 \quad (5)$$

При близких концентрациях мономеров неравенства (5) превращаются в следующие:

$$k_3[M_2] \gg k_6[M_1], \quad k_5[M_2] \gg k_1[M_1], \quad (6)$$

что позволяет пренебречь третьим слагаемым в знаменателе уравнения (4). После преобразований выражения (4) получаем

$$\frac{[M_2] - \beta[M_2]_{pr}}{k_{\text{отн}}([M_2] - [M_2]_{pr})} = 1 + \delta \left[\left(\frac{k_4}{k_8} + \frac{k_4}{k_7} \right) k_6[M_1] + \left(1 - \beta \right) \left(\frac{k_1[M_1][M_2]_{pr}}{k_2[M_2]} + \frac{k_{-8}}{k_8} \right) \right] \frac{k_4}{k_3[M_2]}$$

При выполнении неравенств (6) $\beta \gg 1$, а выражение для $k_{\text{отн}}$ вне зависимости от соблюдения условия (3) принимает вид

$$\frac{1}{k_{\text{отн}}} = 1 + \delta \left(\frac{k_4}{k_8} + \frac{k_4}{k_7} \right) \frac{k_6[M_1]}{k_3[M_2]}$$

или для первоначальных этапов процесса

$$\left(\frac{1}{k_{\text{отн}}} \right)_0 = 1 + \delta \left(\frac{k_4}{k_8} + \frac{k_4}{k_7} \right) \frac{k_6[M_1]_0}{k_3[M_2]_0} \quad (7)$$

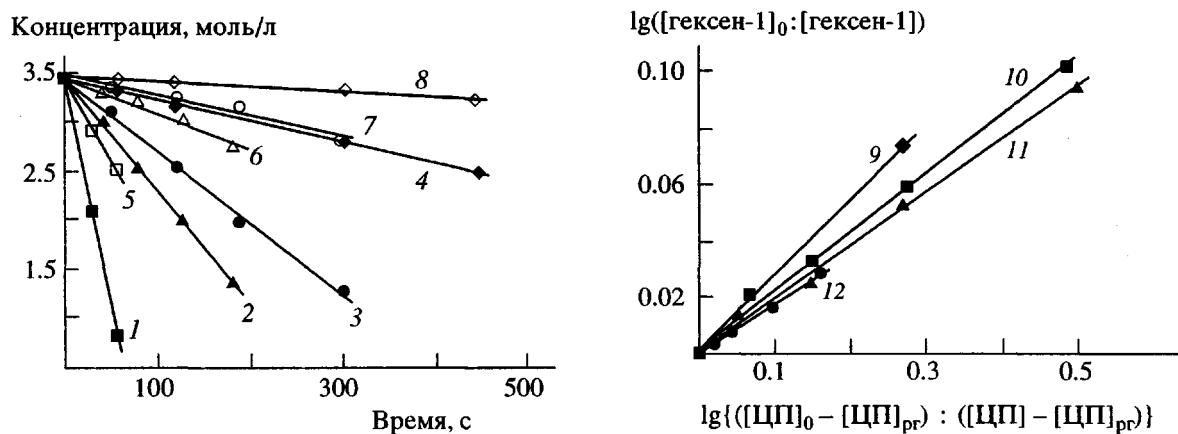


Рис. 4. Изменение скорости расходования ЦП (1–4) и гексена-1 (5–8) в реакции сометатезиса (1–8) и анаморфоз их текущих концентраций (9–12) в рамках уравнения (9) в зависимости от температуры. $[Гексен-1]_0 : [ЦП]_0 = 1$, $[-C=C-] : [W] = 2000$, $T = 0$ (1, 5, 9), -15 (2, 6, 10), -20 (3, 7, 11) и $-30^{\circ}C$ (4, 8, 12).

Анализ уравнения (7) свидетельствует о том, что влияние M_1 на скорость расходования M_2 в общем случае зависит от ряда факторов. А именно, от соотношения мономеров, от их относительной активности в реакции координации и суммы отношений констант скоростей внутримолекулярных реакций гомополимеризации M_2 и внутримолекулярных реакций перекрестного метатезиса, протекающих с участием M_2 и M_1 соответственно. Следует отметить, что при прочих равных условиях понижение относительной активности M_1 в реакции координации должно приводить к уменьшению эффекта его влияния на скорость расходования M_2 . С другой стороны, изменение скорости любой внутримолекулярной реакции перекрестного метатезиса по сравнению с соответствующей скоростью гомополимеризации M_2 должно приводить к изменению $k_{\text{отн}}$ (уменьшение скоростей – к снижению значений $k_{\text{отн}}$, а увеличение – к росту).

Оценим вклад каждого из этих факторов в величину $k_{\text{отн}}$. В силу ряда экспериментальных трудностей, связанных с определением скорости гомополимеризации ЦП в выбранных условиях, в качестве $k_{\text{отн}}$ вместо значения скорости гомополимеризации ($-d[M_2]/dt$), нами была использована величина скорости, определенная при осуществлении процесса в присутствии 3 мол. % гексена-1. Найденные таким образом значения $1/k_{\text{отн}}$ в зависимости от мольного отношения $[гексен-1]_0 : [ЦП]_0$ представлены на рис. 3б. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 0.90, что свидетельствует о хорошем совпадении с теоретическим значением, вытекающим из уравнения (7). Значение $(k_4/k_8 + k_4/k_7)/r'_2$ равно 2.72.

Величину $1/r'_2$ можно определить исходя из уравнения состава сополимера (уравнение (8)) [6]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r'_1[M_1] + \varepsilon[M_2])}{[M_2]([M_1] + r'_2[M_2] - \beta[M_2]_{\text{pr}})}, \quad (8)$$

где $r'_1 = r_1\gamma$, $r'_2 = \frac{r_2}{\delta}$, $\varepsilon = 1 + (1 - \beta)\frac{k_1[M_2]_{\text{пр}}}{k_6[M_2]}$.

После разделения переменных, проведения преобразований с учетом того факта, что при выполнении неравенства (5) $\beta \gg 1$, и интегрирования получаем

$$\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} = \frac{1}{r'_2} \lg \frac{[M_2]_0 - [M_2]_{\text{pr}}}{[M_2] - [M_2]_{\text{pr}}} \quad (9)$$

Для определения значения r'_2 исследована кинетика расходования обоих мономеров в процессе их сометатезиса (рис. 4, прямые 1–8); результаты этих исследований представлены на рис. 4 (прямые 9–12) в координатах уравнения (9). Следует отметить, что для построения зависимости при $0^{\circ}C$ из-за ограниченности экспериментального материала, являющегося следствием высокой скорости процесса, мы были вынуждены использовать только одну экспериментальную точку, для которой $[ЦП]_0 > [ЦП]_{\text{pr}}$. На основании зависимостей, представленных на рис. 3б, определены значения r'_2 . Они равны 3.7; 4.93; 5.29 и 5.68 для температур 0, -15, -20, -30°C соответственно.

Поскольку $\delta > 1$ по определению, то значения r'_2 полностью согласуются с условием (5). Используя значение $(k_4/k_8 + k_4/k_7)/r'_2$, найденное выше для температуры $0^{\circ}C$, получаем $(k_4/k_8 + k_4/k_7) = 10$.

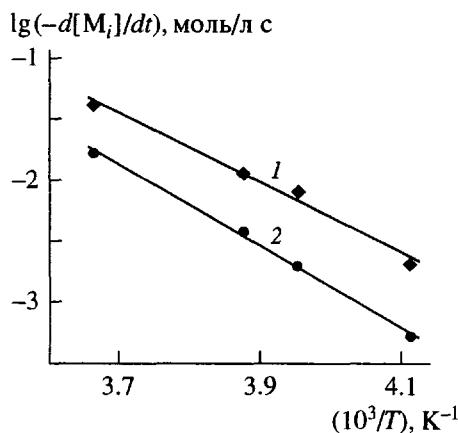


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости расходования циклопентена (1) и гексена-1 (2) от обратной температуры.

Приведенные результаты позволяют сделать определенные выводы о причинах наблюдаемого явления. Поскольку выполнение условия (5) должно давать в результате смягчение возможного влияния M_1 на скорость расходования M_2 , наблюдаемый эффект понижения скорости расходования ЦП в реакции сометатезиса с гексеном-1 по сравнению со скоростью его расходования при гомополимеризации может быть связан только с уменьшением скоростей внутримолекулярных реакций перекрестного метатезиса, протекающих с участием циклоолефина, по сравнению со скоростями аналогичных реакций в случае его гомополимеризации. Подтверждением данного утверждения служит и тот факт, что в гомологическом ряду α -олефинов при переходе от этилена к высшим α -олефинам значения потенциалов ионизации, констант полярности σ^* и пространственных констант E_s заместителя R в $\text{CH}_2=\text{CHR}$ асимптотически приближаются к постоянным значениям, достигая их у гексена-1 (таблица). В этих условиях как электронные, так и пространственные эффекты, связанные с заместителем R в α -олефинах с числом углеродных атомов более пяти, не могут являться причиной понижения скорости процесса на стадиях координации α -олефина на активном центре и циклоолефина на карбеновом комплексе $[\text{Mt}] = \text{CHR}$. В связи с этим вполне допустимо принять, что r'_2 для ЦП и α -олефинов с числом углеродных атомов более пяти есть величина постоянная.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что увеличение ММ α -олефина, при условии его постоянной концентрации по отношению к циклоолефину, приводит к понижению значений $k_{\text{отн}}$ (0.44 – гексен-1; 0.34 – гептен-1; 0.27 – октен-1; 0.17 – децен-1). Принимая выше определенное

значение r'_2 для условий рис. 2, постоянным и не зависящим от природы α -олефина, получаем следующие значения для суммы соотношения констант ($k_4/k_8 + k_4/k_7$): 14.4 для гептена-1, 19.9 для октена-1 и 36.3 для децена-1.

Вывод о замедляющем действии линейных олефинов на скорость полимеризации циклоолефинов вытекает и из анализа значений эффективных энергий активации реакций расходования циклопентена $E_{\text{ЦП}}$ и гексена-1 E_r в процессе сометатезиса. Их значения определены из зависимости скорости расходования мономеров от температуры, построенной в аррениусовых координатах (рис. 5), и соответственно составляют $E_{\text{ЦП}} = 73.4 \text{ кДж/моль}$, $E_r = 90.6 \text{ кДж/моль}$. Реализация условия ($E_{\text{ЦП}} < E_r$) свидетельствует о зависимости относительной активности линейного олефина в реакции сометатезиса от температуры реакции. Найденное значение $E_{\text{ЦП}}$ несколько выше определенного при полимеризации ЦП в отсутствие регуляторов ММ (52.3 кДж/моль) [33]. По аналогии с радикальными процессами [34], можно предположить, что наблюдаемое различие связано с замедляющим действием гексена-1.

Следует отметить, что уменьшение активности α -олефина при понижении температуры реакции наблюдалось в работе [35] при полимеризации ЦП в присутствии бутена-1, инициируемой катализатором WCl_6 –триэтилалюминий–бензоилпероксид. Но в отличие от каталитических систем А и Б влияние температуры реакции на эффективность регулирующего действия α -олефина, наблюдавшееся в работе [35], связано с изменением стереоспецифичности действия каталитической системы.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. По способности к замедлению процесса полимеризации циклоолефинов α -олефины могут быть расположены в следующий возрастающий ряд: пропилен < бутен-1 < пентен-1 < гексен-1 < гептен-1 < октен-1 < децен-1 < додецен-1 < тетрадецен-1. Эффект замедления скорости расходования циклоолефинов в процессе сометатезиса связан с замедлением процесса на стадиях внутримолекулярных реакций перераспределения двойных связей и декоординации последней двойной связи при перекрестном метатезисе по сравнению с аналогичной стадией реакции гомополимеризации циклоолефина. Относительная активность гексена-1 в реакции сометатезиса с ЦП уменьшается с понижением температуры, что связано как минимум с уменьшением его относительной активности в реакции координации на активном центре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patton P.A., McCarthy T.J.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 12. P. 2939.
2. *Patton P.A., McCarthy T.J.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 4. P. 778.
3. *Porri L., Rossi R., Diversi P., Lucherini A.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1972. V. 13. № 2. P. 897.
4. *Ефимов В.А., Арешин Ю.Ю., Туров Б.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1380.
5. *Ефимов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1072.
6. *Ефимов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 939.
7. *Ефимов В.А., Туров Б.С., Шилов А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
8. *Ho Hui Thoi, Reddy B.S.R., Rooney J.J.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1982. V. 78. № 11. P. 3307.
9. *Wallace K.C., Schrock R.R.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 2. P. 448.
10. *Gilliom L.R., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 4. P. 733.
11. *Ivin K.J. Olefin Metathesis.* London: Acad. Press, 1983.
12. *Casey C.P., Tuinstra C., Saeman M.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 2. P. 608.
13. *Herrison J.-L., Chauvin Y.* // *Makromol. Chem.* 1971. B. 141. S. 161.
14. *Lal J., Swith R.R.* // *J. Org. Chem.* 1975. V. 40. № 6. P. 775.
15. *Lal J., Swith R.R., O'Connor J.M.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1972. V. 13. № 2. P. 914.
16. *Katz T.Z., McGinnis J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 6. P. 1903.
17. *Ефимов В.А., Туров Б.С.* // Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль, 1984. Вып. 20. С. 15.
18. *Ofstead E.A., Calderon N.* // *Makromol. Chem.* 1972. B. 154. S. 21.
19. *Ofstead E.A.* // *Rubber Age*. 1973. V. 105. № 3. P. 51.
20. *Маковецкий К.Л., Редькина Л.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 1. С. 143.
21. *Rappe A.K., Goddard III W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 15. P. 5114.
22. *Rappe A.K., Goddard III W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 2. P. 448.
23. *Taube R., Seydel K.* // *J. Organomet. Chem.* 1983. V. 249. № 2. P. 365.
24. *Wengrovius J.H., Schrock R.R., Churchill M.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 13. P. 4515.
25. *Shrock R., Rocklage S., Wengrovius J., Rupprecht G., Fellmann J.* // *J. Mol. Catal.* 1980. V. 8. P. 73.
26. *Muetterties E.L., Band E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 21. P. 6572.
27. *Carter E.A., Goddard III W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 16. P. 4746.
28. *Devar M.J.S.* // *Bull. Soc. Chim. France*. 1951. V. 18. P. 79.
29. *Chatt J., Duncanson L.A.* // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 2939.
30. Пространственные эффекты в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
31. Гурвич Л.В., Каракецов Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходорев Ю.С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
32. *Bieri G., Burger F., Heilbronner E., Meier P.* // *Helv. Chim. Acta*. 1977. V. 60. P. 2213.
33. *Пакура Н.И., Ганнмакер А.Р., Долгоплоск Б.А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 4. С. 868.
34. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
35. *Minchak R.J., Tucker H.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1972. V. 13. № 2. P. 885.

The Effect of α -Olefins on the Rate of Cycloolefin Polymerization

V. A. Efimov

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

Abstract—Cometathesis of 1,5-cyclooctadiene and cyclopentene with α -olefins $C_3\dots C_{14}$ of normal structure was studied, and it was established that α -olefins decelerate polymerization of cyclopentene. This effect is associated with a decrease in the rate of the intramolecular reactions of disproportionation of double bonds and decoordination of the terminal double bonds at the stage of cross-metathesis involving the cycloolefin molecule compared to the rate of analogous reactions in cycloolefin homopolymerization. The efficiency of the decelerating action of α -olefins is increased with an increase in the length of alkyl substituent at the double bond. The effective activation energies of cyclopentene and 1-hexene consumptions were found to be 73.4 and 90.6 kJ/mol, respectively. It was shown that the reactivity of 1-hexene in cometathesis with cyclopentene is reduced with decreasing temperature.