

УДК 678.762.2:542.952.52 + 541.49

ХИМИЯ

Е. Н. КРОПАЧЕВА, Д. Е. СТЕРЕНЗАТ, Ю. А. ПАТРУШИН,
академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

ДЕСТРУКТИВНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИС-ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Ранее нами было показано, что в разбавленных растворах цис-полибу-
тадиена под влиянием системы $WCl_6-AlEtCl_2$ протекают реакции внутри-
молекулярного диспропорционирования, приводящие к деструкции цепей
с образованием преимущественно циклических структур вплоть до цикло-
додекатриена (¹). Процесс диспропорционирования сопровождается уве-
личением количества транс-звеньев в полимерных цепях. Образование в
результате реакций диспропорционирования смесей цис-и транс-изомеров
олефинов независимо от структуры исходного олефина показано в (²⁻⁵).

Настоящее исследование посвящено изучению состава продуктов, об-
разующихся при взаимодействии цис-полибутадиена с различными комп-
лексными соединениями вольфрама и молибдена. Реакция осуществлялась
при 25° С в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Опреде-
ление циклооктадиена и циклододекатриена проводили методом газо-жид-
костной хроматографии на хроматографе УХ-2 с использованием в качест-
ве неподвижной фазы полиэтиленгликольадипата. Длина колонки 2,5 м,
температура колонки 60° (для циклооктадиена) и 130° (для циклододека-
триена). Скорость газа-носителя (аргона) 120 см³/мин. Пробы отбирались
пипетом непосредственно из реакционной смеси и вводились в хромато-
граф. После окончания взаимодействия реакционная смесь отмывалась от
катализатора подкисленной водой, после чего растворитель удалялся в
вакууме до постоянного веса сухого остатка. Определялась растворимость
выделенного полимера, его ненасыщенность, микроструктура по данным

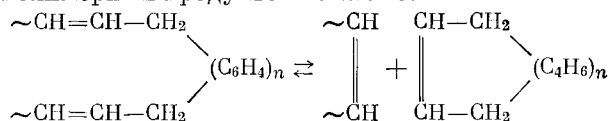
Таблица 1

Превращение цис-полибутадиена под влиянием W и Mo при 25°. Концентрация
полимера в растворе бензола 4 вес.%, продолжительность взаимодействия 2 часа

№ системы	Катализитический комплекс	Мол. % W (Mo) к общему колич. звеньев в полимере	W (Mo)/Al (мол.)	Соотношение пиридин/W	[η]	M · 10 ⁻³	Средневязко- ный мол. вес	Структура поли- мера по данным и.к. спектров, %			ПОД. вес. % к весу СКД	ЦИТ. вес. % к весу СКД
								1,2	1,4- цис	1,4- транс		
1	Исходный СКД	—	—	—	2,55	250000	127 000	4	90	6	0	0
	WCl ₆ +AlEtCl ₂	0,033	1 : 4	—	0,25	—	3 400	4	70	26	0	0,8
		0,033	1 : 4	—	0,23		2 500	6	70	24	0	0,8
		0,066	1 : 4	—	0,21		2 150	4	76	20	—	—
	WCl ₆ +AlEtCl ₂ + + пиридин	0,033	1 : 4	4 : 1	1,38	108000	—	3	93	4	—	—
0,033		1 : 4	1 : 1	0,83	52,100	—	5	80	15	—	—	
2	W (C ₄ H ₇) ₄ + + AlEtCl ₂	0,033	1 : 1	—	1,73	146000	—	2	92	6	—	—
		0,33	1 : 1	—	0,29	—	2 450	3	87	10	—	—
		0,66	1 : 1	—	0,18		1 500	4	86	10	0,1	0,1
3	Mo (C ₄ H ₇) ₄ + + AlEtCl ₂	0,66	1 : 1	—	1,47	126000	—	3,5	91,5	5	—	—
		0,66	1 : 1	—	1,67	143000	—	3,8	90,2	6	—	—
		1,32	1 : 1	—	0,83	52,100	—	3,5	91,5	5	—	—
		1,32	1 : 1	—	0,80	50,5000	—	3,0	93,0	4	0,2	0

и-к. спектроскопии, характеристическая вязкость и среднечисленный молекулярный вес (осмометрически или эбулиоскопически в зависимости от величины молекулярного веса).

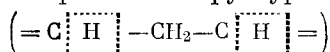
Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что под влиянием систем $WCl_6-AlEtCl_2$ (№ 1), $(\pi-C_4H_7)_4W-AlEtCl_2$ (№ 2) и $(\pi-C_4H_7)_4Mo-AlEtCl_2$ (№ 3) протекает процесс внутримолекулярного перераспределения двойных связей, приводящий к деструкции полимерной цепи с образованием циклических полимерных продуктов по схеме:



Наиболее эффективной является система № 1, которая приводит к снижению молекулярного веса примерно в 100 раз. В этом случае равновесное содержание циклододекатриена составляет около 0,8 вес. % от взятого цисполибутадиена. Образование циклододекатриена становится возможным вследствие изомеризации около 25% цис-звеньев в транс-звенья, так как конфигурация цис-цис-цис циклододекатриена маловероятна. Менее активная система № 2 приводит к такому же эффекту деструкции цепи при 10-кратном увеличении количества катализатора. Однако содержание транс-звеньев в этом случае не превышает 10%. В равновесной смеси появляется не только циклододекатриен, но и циклооктадиен, образующийся из двух рядом расположенных цис-звеньев основной цепи. Наименее эффективна система № 3, действующая с участием тетраокротилмолибдена. В этом случае средний молекулярный вес снижается лишь в 5 раз, но в продуктах реакции уже определяется заметное количество циклооктадиена при отсутствии циклододекатриена. Эти результаты находятся в соответствии с тем, что реакция не привела к изменению количества транс-звеньев в цепи полимера.

Таким образом, циклооктадиен появляется уже в значительных количествах в самом начале процесса, когда деструкция полимерных молекул находится только в начальной стадии.

Как видно из приведенных данных, введение пиридина заметно уменьшает эффективность системы № 1 в процессе перераспределения двойных связей. При изучении спектров я.м.р. высокого разрешения продуктов взаимодействия цисполибутадиена с перечисленными каталитическими системами было установлено отсутствие полос в области 7,2 τ , характерных для β^2 метиленовых протонов в структурах



По данным у.-ф. спектров было установлено также отсутствие систем сопряженных связей. Эти результаты свидетельствуют об отсутствии в изученных условиях реакций миграции двойных связей в полимерной цепи.

Высокая стереоспецифичность действия систем в процессе деструктивной циклизации иллюстрируется тем фактом, что содержание цис-звеньев в отдельных случаях (система № 2) в состоянии равновесия практически не меняется. В случае системы $WCl_6-EtAlCl_2$ существенную роль, по-видимому, играет процесс цис-транс изомеризации под влиянием катионно-активных компонентов катализатора.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
21 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск и др., ДАН, 195, № 6, 1388 (1970).
- ² N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, Tetrahedron Letters, № 34, 3327 (1967); J. Am. Chem. Soc., 90, 4133 (1968).
- ³ Jin Licmg Wang, H. R. Menapace, J. Org. Chem., 33, № 10, 3794 (1968).
- ⁴ W. B. Hughes, Chem. Commun., № 9, 431 (1969).
- ⁵ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск и др., ДАН, 195, № 3, 628 (1970).
- ⁶ B. L. Banks, G. C. Baily, Catalist, 14, № 1, 276 (1969).
- ⁷ G. Pampus, J. Witte, M. Hoffman, Rev. gen. cautch. et plast, 47, № 11, 1343 (1970).