

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА**

A. B. Топчев, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель

В конце 1958 г. нами [1] были в краткой форме сообщены данные опытов по полимеризации некоторых гетероциклических соединений при помощи комплексного металлорганического катализатора [1]. В настоящее время у нас имеется возможность сообщить более полные данные по этому вопросу.

Как известно, некоторые типы гетероциклических систем, в частности включающие трехчленный цикл (окись этилена, этиленимин и т. п.), полимеризуются с раскрытием цикла в высокомолекулярные соединения.

Полимеризация ненапряженных гетероциклических систем, например с пятичленным циклом, изучена мало. В некоторых отношениях циклы такого типа можно рассматривать как систему сопряженных двойных связей. Для фурана это находит свое отражение в его способности присоединять малеиновый ангидрид. При замене гетероатома другими гетероатомами, например кислорода в фуране атомом серы, наблюдается ослабление диеновых свойств, идущее параллельно с изменением степени ароматичности.

Таким образом, можно предположить, что в таком ряду будет наблюдаться различная тенденция к образованию высокополимерных продуктов, не связанному с раскрытием кольца.

В литературе имеются некоторые данные о полимеризации тиофена в присутствии кислых агентов [3].

Более или менее подробно изучили полимеризацию тиофена в присутствии хлорного железа и хлорного олова Брус, Челенджер, Гибсон и Элениби [2]. Они установили, что в присутствии этих хлоридов тиофен образует аморфные вещества, содержащие значительные количества полимеризующего агента, от которого не удается освободиться даже при длительной обработке полимеров соляной кислотой. В цитированной работе имеется также указание о полимеризации фурана при помощи кислот в аморфное окрашенное вещество, однако каких-либо данных, характеризующих этот полимер, в ней не приводится. Жидкие полимеры тиофена и его гомологов, содержащие преимущественно тримеры, были получены Майзелем и Джонсоном [3] при помощи ортофосфорной кислоты или активированной глины.

Как известно, использование каталитической системы металлалкил — четыреххлористый титан дало возможность получить ряд новых полимеров, которые обладают рядом важных в практическом отношении свойств. Поэтому нам представлялось целесообразным исследовать полимеризацию фурана и тиофена и их гомологов при помощи именно такого катализатора, что также могло бы служить предпосылкой для изучения в дальнейшем сополимеризации их с олефинами.

Следует вместе с тем отметить, что, так как некоторые из гетероциклических соединений указанного типа весьма доступны, как, например, фуран, для которого имеется богатый источник в виде фурфурова, вопрос

об изучении возможности полимеризации их приобретает и практический интерес.

В этой связи было целесообразно также изучить полимеризацию дигидропирана, который хотя по типу и не подходит к указанным гетероциклическим соединениям, представляет интерес по той причине, что он легко получается из фурфуrola.

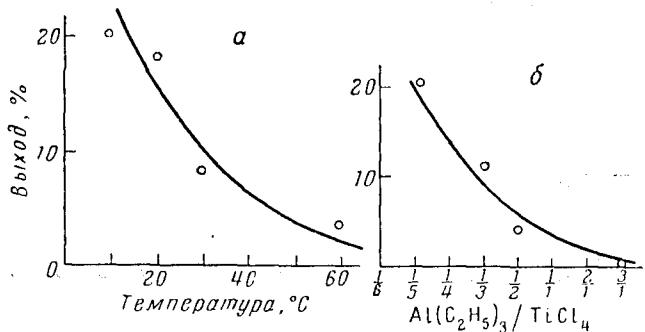


Рис. 1. Выход полисильвана в зависимости: *a* — от температуры; *б* — от соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$

Помимо указанных выше фурана, тиофена и дигидропирана нами была изучена полимеризация α -метилфурана. Катализатором для полимеризации этих соединений служили триэтилалюминий и TiCl_4 . Полимеризацию фурана проводили при температуре от 0 до 25° . Молярные отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 изменялись в пределах от 3 : 1 до 1 : 5, а концентрация катализатора (от веса растворителя) — от 1 до 12%. Результаты опытов показали, что выход полимера увеличивается при возрастании содержания TiCl_4 в катализаторе, однако если молярное отношение превышало 1 : 5, то происходило частичное осмоление. Изменение температуры полимеризации в пределах от 10 до 25° не оказывает заметного влияния на выход продукта, при понижении температуры до 0° выход полимера падает. Подробнее закономерности полимеризации фуранового цикла были изучены на α -метилфуране (сильване), более доступном, чем фуран.

Изучение полимеризации этого гомолога фурана было проведено в диапазоне температур от 5 до 60° . Отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ было равно 3 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5. Концентрация катализатора составляла от 2 до 12%.

Как мы и предполагали, результаты опытов полимеризации α -метилфурана оказались весьма сходны с данными, полученными при полимеризации незамещенного фурана.

На рис. 1, *a* представлена зависимость выхода твердого полисильвана, не растворяющегося в *n*-гексане, от температуры. Кроме твердого полимера образуется низкомолекулярный сиропообразный полимер, количество которого обычно превышает количество твердого полимера. Концентрация катализатора и молярное соотношение для этой серии опытов сохранялись постоянными. Наилучший результат, как видно из графика, представленного на рис. 1, *a*, был получен при 10° .

На рис. 1, *б* показана зависимость выхода полисильвана от молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ при постоянной концентрации катализатора.

Таким образом, для нашей серии опытов оптимальными условиями полимеризации сильвана оказались: температура 10° , молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 5$ и концентрация катализатора 12%. Аналогичные данные (за исключением отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$, которое составляет 1 : 3) можно считать наилучшими и для полимеризации фурана.

Тиофен дает при полимеризации меньший выход полимера, чем фуран или сильван. Наилучшие условия его полимеризации сходны с таковыми

для этих двух соединений: отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 5$, температура 75° и концентрация катализатора (по весу от растворителя) 12%. Полимеризация дигидропирана была проведена при температурах от 0 до 30° . Отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ изменялось от 1 : 1 до 1 : 5, концентрация катализатора составляла 12%. Наибольший выход полимера (25%) наблюдался при отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$ и 20° . Кроме того, была проведена полимеризация дигидропирана в присутствии чистого TiCl_4 , которая легко происходит при той же температуре.

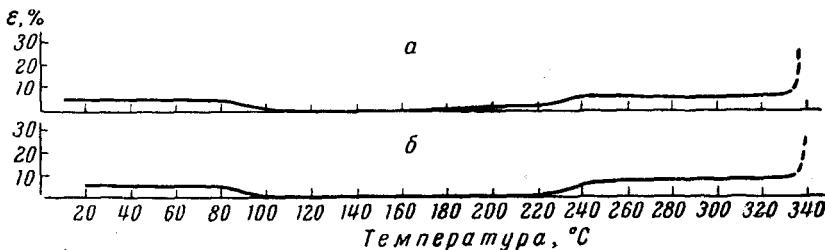


Рис. 2. Термомеханические свойства: а — полифурана; б — полисильвана.
Нагрузка $0,3 \text{ кГ/см}^2$

Ниже приведены результаты исследования некоторых физических свойств полученных полимеров.

Термомеханические и рентгенографические исследования. С целью определения температурных характеристик полифурана и полисильвана были сняты термомеханические кривые образцов указанных полимеров на динамометрических весах Каргина. Образцы готовили прессованием под давлением 20 кГ/см^2 при 100° . Полученные кривые представлены на рис. 2, а и б. При $\sim 90^\circ$ происходит сшивание структуры, о чем свидетельствуют потери полимером растворимости (для полисильвана; для полифурана растворителя найти не удалось) и понижение деформации, связанное с отверждением образца. Возможность сшивки обусловлена наличием двойных связей в цепи и достаточной подвижностью в звеньях. Такая подвижность появляется в области температуры стеклования.

Наличие сплошной структуры у твердых полифурана и полисильвана препятствует появлению вязкотекучего состояния. При температуре размягчения этих полимеров, лежащей в интервале 220 — 230° , наблюдается некоторое увеличение деформации, которая затем остается постоянной до температуры химического разложения полимеров (350°).

Таким образом область высокоэластичного состояния полифурана и поли- α -метилфурана лежит в интервале температур от 90 до 230° . Аморфность структур подтверждают рентгенограммы.

Спектральные исследования. Спектры поглощения полифурана и поли- α -метилфурана были сняты в лаборатории М. М. Кусакова Института нефтехимического синтеза АН СССР М. В. Шишкиной на спектрографе ИКС-14 с призмой из NaCl . Предварительно были сняты спектры фурана и α -метилфурана (рис. 3, а и 4, а). Для α -метилфурана и фурана линии 1592 см^{-1} и 1570 см^{-1} соответствуют колебаниям диеновой системы, а полоса в области 1620 — 1695 см^{-1} характеризует колебания группы $-\text{C}=\text{C}-$.

В полисильване исчезает линия 1592 см^{-1} и в полифуране линия 1570 см^{-1} . Вместе с тем у обоих полимеров сохраняется полоса 1620 — 1695 см^{-1} (рис. 3, б и 4, б).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии двойной связи и отсутствии диеновой системы в указанных полимерах.

Значительный интерес представляет вопрос о химической структуре полимеров, полученных из тиофена, фурана и силвана. Здесь раньше

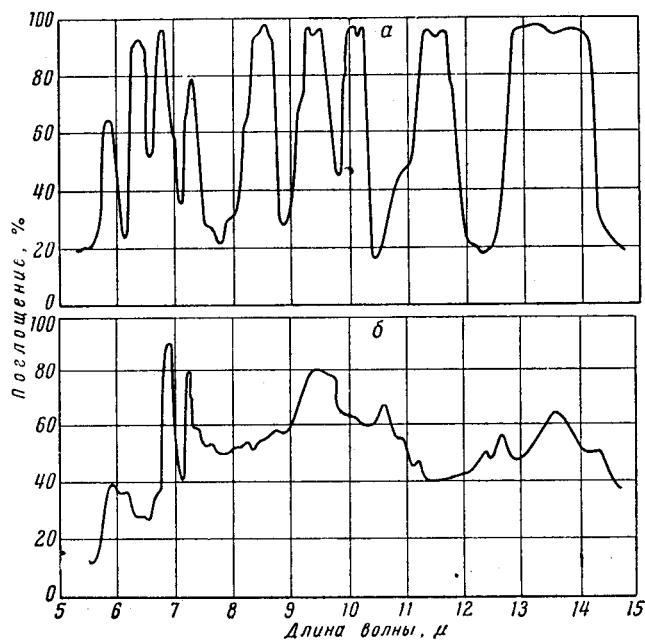


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: а — фурана;
б — полифурана

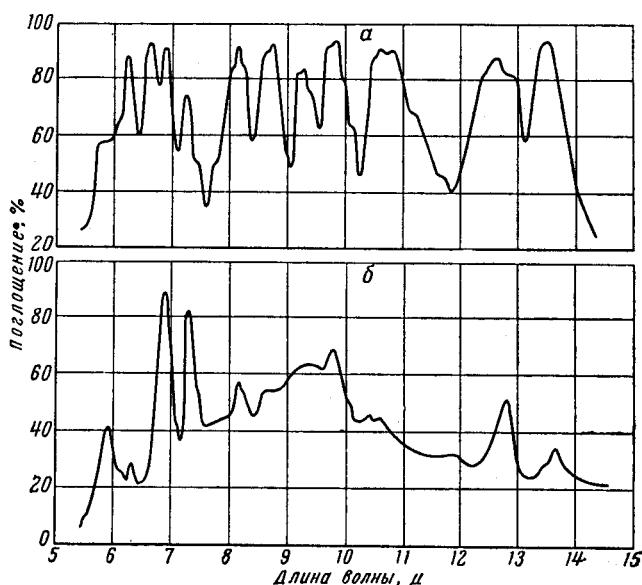
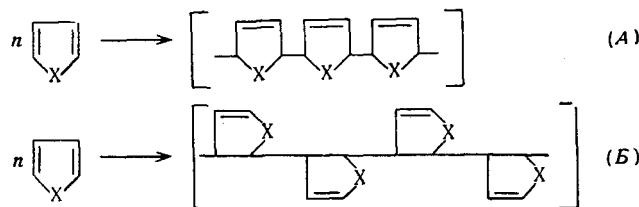
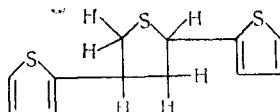


Рис. 4. ИК-спектры поглощения: а — сильвана;
б — полисильвана

всего возникают следующие вопросы: 1) сохраняется ли при полимеризации цикл, и 2) если цикл сохраняется, то происходит ли полимеризация как в случае диенов, в соответствии со схемой (A), или с наращиванием сопряженной системы связей по схеме (Б).



Судя по тому, что в ряде превращений тиофена, фурана и их гомологов, происходящих в присутствии катализатора типа катализаторов Фриделя — Крафтса, разрыва цикла не происходит, можно полагать, что при полимеризации указанных гетероциклических соединений в присутствии комплексного металлоганического катализатора циклы сохраняются. В пользу этого говорит и весьма высокая температура разложения этих полимеров. Эта точка зрения соответствует в известной мере и представлениям Майзеля и Джонсона [3], которые тримеру тиофена, образующемуся в присутствии кислых катализаторов, приписывают строение:



Из структур [(A) или (Б)], удовлетворяющих спектральному анализу (см. выше), более вероятной является структура (Б). В настоящее время представляется возможным привести лишь косвенные соображения в пользу этой точки зрения. Полимер строения (A) с группировкой атомов, соответствующей простому эфиру, должен был бы при взаимодействии с тионилхлоридом в присутствии $TiCl_4$ реагировать с образованием сернистого ангидрида; подобная реакция, как показали Гольдфарб и Сморгонский [4], происходит при действии тионилхлорида на тетрагидрофуран. В ряда опыта с полифураном и полисильваном (как с твердым, так и с жидким) в избытке тионилхлорида нам не удалось констатировать образование SO_2 . При нагревании этой смеси с $TiCl_4$ наблюдалось частичное осмоление полимера. Наша точка зрения расходится с представлениями Коршака, Султанова и Абдувалиева [5], которые в своей статье, опубликованной после нашего краткого сообщения [1], приписывают полученному ими полисильвану строение (A). Химическое строение полидигидропирана нами в настоящее время изучается.

Экспериментальная часть

П о л и м е р и з а ц и я ф у р а н а. В четырехгорлый стеклянный реактор с водяной рубашкой, снабженный мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 60 мл *n*-гексана, предварительно очищенного серной кислотой и перегнанного над металлическим натрием. Реактор многократно вакуумируют и продувают сухим азотом. Затем в вакуумированный реактор при перемешивании добавляют 3,98 г $TiCl_4$ и 0,82 г $Al(C_2H_5)_3$. Одновременно при помощи термостата Геплера устанавливают температуру реакции (10°). Через 3 мин. после введения катализатора в реакционную смесь добавляют в течение 10 мин. при сильном перемешивании 8,2 г фурана (т. кип. $31,5^\circ$, n_D^{20} 1,4210). Через 6 час. после начала реакции избыток катализатора разрушают метиловым спиртом, полимер отделяют на фильтре Шотта и сушат до постоянного веса при 160° и 4 мм. Вес полученного твердого продукта 1,62 г; вес жидкого полимера, полученного после перегонки фильтрата, составляет 0,76 г. Сухой полимер представляет собой продукт желтого цвета. Характеристи-

ческая вязкость определена не была, так как выше было указано, что для полифурана растворитель не был найден.

П о л и м е р и з а ц и я α -м е т и л ф у р а н а. В описанных выше условиях проводили также полимеризацию сильвана. В одном из опытов было взято 8,2 г α -метилфурана (т. кип. 63,5°, n_D^{20} 1,4310), 4,28 г $TiCl_4$ и 0,51 г $Al(C_2H_5)_3$. Через 6 час. после окончания реакции избыток катализатора был разрушен метиловым спиртом, затем реакционная масса перенесена в делительную воронку, метиловый спирт отделен и разбавлен водой. Выделившийся полимер экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали $CaCl_2$ и после отгонки части эфира прибавлением *n*-гексана был выделен полимер. Полимер после сушки до постоянного веса при 160° и 4 мм весил 2,64 г. От фильтрата после отгонки эфира остается сиропообразный продукт, представляющий собой низкомолекулярный полисильван, вес которого 3,4 г. Твердый полимер окрашен в светло-коричневый цвет. Характеристическая вязкость полисильвана, измеренная в диоксане при 30°, была равна 0,45.

Элементарный анализ твердого полисильвана:

Найдено, %: С 72,62; 72,59; Н 7,64; 7,76.
 $(C_5H_6O)_n$. Вычислено, %: С 73,14; Н 7,36.

П о л и м е р и з а ц и я тиофена. Описание аппаратуры и ее подготовки к опыту см. выше. Полимеризацию проводили при 70°. В одном из опытов в вакуумированный реактор, содержащий 15 мл *n*-гексана, при перемешивании было добавлено 1,07 г $TiCl_4$ и 0,13 г $Al(C_2H_5)_3$. Через 3 мин. после введения катализатора в течение трех минут было добавлено 2,1 г тиофена (т. кип. 84°, n_D^{20} 1,5250). Спустя 6 час. избыток катализатора разрушали метиловым спиртом. Полимер отделяли и высушивали в токе азота, затем растворяли в диоксане, из которого политиофен выделяли прибавлением *n*-гексана. Переосажденный продукт сушили до постоянного веса при 100° и 4 мм. Вес полученного полимера составлял 0,3 г. Твердый политиофен представляет собой порошок желтого цвета, температура разложения ~ 180°. Характеристическая вязкость политиофена, измеренная в диоксане при 30°, составляла 0,11.

Элементарный анализ твердого политиофена:

Найдено, %: С 58,60; 58,66; Н 4,74; 4,86.
 $(C_4H_4S)_n$. Вычислено, %: С 57,10; Н 4,79.

П о л и м е р и з а ц и я дигидропирана. Описание аппаратуры и ее подготовки к опыту см. выше. Полимеризацию проводили при 20°. В одном из опытов в вакуумированный реактор, содержащий 15 мл *n*-гексана, при перемешивании было введено 0,75 г $TiCl_4$ и 0,45 г $Al(C_2H_5)_3$. Через 3 мин. после внесения катализатора в реакционную смесь в течение 3 мин. было добавлено 2,1 г дигидропирана (т. кип. 86°, n_D^{20} 1,4400). Через 6 час. избыток катализатора разрушали метиловым спиртом, гексан отделяли и в реакционную смесь, содержащую метиловый спирт, добавляли воду. Выделившийся полидигидропиран экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт был высущен безводным сульфатом магния, часть эфира отогнана и прибавлением *n*-гексана был выделен полимер. Полимер отделяли на фильтре и сушили до постоянного веса при 80° и 4 мм. Вес полимера составлял 0,46 г. Твердый продукт представляет собой белый порошок с температурой разложения 110°.

Элементарный анализ полидигидропирана ¹:

Найдено, %: С 68,82; 68,68; Н 9,67; 9,58.
 $(C_6H_8O)_n$. Вычислено, %: С 71,39; Н 9,59.

Выводы

1. Осуществлена полимеризация фурана, α -метилфурана, тиофена и дигидропирана при помощи комплексного металлоганического катализатора (триэтилалюминия и четыреххлористого титана).

2. Охарактеризованы некоторые физические свойства полученных полимеров.

3. Высказаны соображения относительно химической структуры полимеров фурана и тиофена.

¹ Расхождение результатов анализа с вычисленным содержанием С и Н объясняется некоторой зольностью полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиеv, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
2. J. Buisse, F. Challenger, H. B. Gibson und W. E. Allenby, J. Inst. Pet. Techn., 34, 226, 1948.
3. S. L. Meisel, G. C. Jonson, H. D. Hartough, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1940, 1950.
4. Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, Ж. общ. химии, 8, 1516, 1938.
5. В. В. Коршак, А. С. Султанов, А. А. Абдувалиев, Узб. хим. ж., 1959, № 4, 39.

POLYMERIZATION OF SOME HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE
OF A COMPLEX ORGANOMETALLIC CATALYST*A. V. Topchiev, Yu. Ya. Goldfarb, B. A. Krentsel*

S u m m a r y

The polymerization of furan, thiophene, α -methylfuran and dihydropyran in the presence of an organometallic catalyst consisting of triethylaluminum and titanium trichloride has been investigated. The optimal temperature conditions and molar ratios of the catalyst components have been established. The thermomechanical and spectral properties of polyfuran and polysylvan have been investigated. The x-radiograms of these polymers bear evidence of their being amorphous.