

УДК 66.095.264:678.769

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА КОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ ДОБАВОК

*А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица,  
О. Н. Пирогов*

В предыдущих работах нами было установлено, что арилацетилены [1—3] легко полимеризуются на гетерогенной катализитической системе  $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$  с образованием линейных олигомерных парамагнитных поливиниленов с  $\bar{M}_n$  до 5000. На катализитической системе  $R_3Al \cdot TiCl_4$  главным образом протекает реакция циклической тримеризации; направление реакции зависит от соотношения  $Al : Ti$  [4]. Особый интерес представляют работы, связанные с изучением полимеризации фенилацетиlena на растворимых комплексных системах, а также исследование влияния донорных добавок на свойства гетерогенных катализаторов Циглера — Натта при полимеризации ацетиленовых соединений.

В литературе влияние донорных добавок на свойства катализитических систем рассмотрено лишь на примере полимеризации олефинов [5—7].

## Обсуждение результатов

Проведенными нами исследованиями установлено, что растворимые катализитические системы  $(C_2H_5)_3Al \cdot (C_5H_5)_2TiCl_2^*$  и  $(C_2H_5)_3Al \cdot (C_5H_5)_2Ti(OC_4H_9)_2$ , содержащие ионы типа  $[(C_5H_5)_2Ti^+R]$  [8], являются также малоэффективными в процессе полимеризации фенилацетиlena (ФА). Выход полимера ( $\bar{M}_n = 620—1100$ ) составляет всего лишь 1—2% (таблица, опыты 1—3). Одновременно происходит образование до 20% низкомолекулярных продуктов с  $\bar{M}_n = 300$ .

Полимеризация ФА на гетерогенной катализитической системе, содержащей  $Ti^{+3}[(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3]$  [9], приводит к образованию растворимых, частично кристаллических линейных олигомерных поливиниленов. Одновременно образуются нерастворимые полимеры, выход которых возрастает с увеличением соотношения  $Al : Ti$ .

Полученные нерастворимые продукты, по-видимому, представляют собой комплексы полифенилвинилена с гетерогенной фазой катализатора. При нагревании их в бензole или тетралине был выделен аморфный полимер (рис. 1). Комплексообразование полифенилацетиlena (ПФА) можно легко объяснить за счет взаимодействия делокализованных  $\pi$ -электронов полимеров с системой сопряжения с незаполненными уровнями  $d$ -орбит переходного металла Ti. Следовательно, в процессе образования поливиниленов на гетерогенных системах необходимо учитывать фактор десорбции полимера с делокализованными  $\pi$ -электронами с поверхности катализатора.

Для доказательства высказанного предположения о роли гетерогенной фазы в процессе синтеза поливиниленов нами была проведена полимериза-

\* Катализаторы  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(C_5H_5)_2Ti(OC_4H_9)_2$  были любезно предоставлены сотрудниками лаборатории А. Ф. Попова, за что авторы выражают им искреннюю благодарность.

**Полимеризация фенилацетилена на комплексных катализаторах**

Опыт, №	Каталитическая система	Мономер, моли	$(C_2H_5)_3Al$ , м.моль	Титано-дериватный компонент, м.моль	Мольное соотношение $Al : Ti$	Температура, °С	Время полимеризации, часы	Растворитель (бензол), мл	Мольное соотношение монокомплексного катализатора	Выход полимера, % на мономер			$M_n$ полимера, гастрорамного в холдинговом бензине
										раствором в горячем бензине	низкомолекулярного		
1	$(C_2H_5)_3Al \cdot (C_6H_5)_2TiCl_2$	0,1	5,0	5,0	1:1	70	6	100	10:1	1,3	17,6	890	
2	$(C_2H_5)_3Al \cdot (C_6H_5)_2TiCl_2$	0,1	2,5	2,5	1:1	70	6	100	20:1	0,6	18,8	1100	
3	$(C_2H_5)_3Al \cdot (C_6H_5)_2Ti(OC_4H_9)_2$	0,1	2,5	2,5	1:1	70	6	100	20:1	2,2	8,6	620	
4	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,05	2,5	2,5	1:1	70	6	50	10:1	32,3	49,0	800	
5	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,0125	0,63	0,63	1:1	50	6	12,5	10:1	19,7	49,0	630	
6	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,0125	0,63	0,63	1:1	30	6	12,5	10:1	19,7	79,6	560	
7	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,0125	0,63	0,63	1:1	10	6	12,5	10:1	3,0	88,0	510	
8 *	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,0125	0,63	0,63	1:1	-10	6	12,5	10:1	—	4,2	—	
9 *	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,0125	0,63	0,63	1:1	50	6	12,5	10:1	22,4	32,7	1030	
10	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_5H_5$	0,1	2,5	2,5	1:1	70	6	100	20:1	7,0	80,5	930	
11	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot 2NC_5H_5$	0,05	2,5	2,5	1:1	70	6	50	10:1	7,9	82,3	600	
12	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot 2NC_5H_5$	0,1	2,5	1,86	1,3:1	70	6	100	23:1	3,6	89,4	610	
13	$(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$	0,1	5,0	5,0	1:1	70	6	100	10:1	51,0	1,9	40,2	5000

\* Опыты проведены в толуоле.

ция ФА на катализаторе, содержащем комплексы треххлористого титана с пиридином ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ ).

Как видно из таблицы (см. опыты 4—13), полимеризация на катализитической системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  при  $70^\circ$  приводит к уменьшению выхода полимера и росту выхода низкомолекулярных продуктов ( $\bar{M}_n = 300—400$ ); при этом  $\bar{M}_n$  полимера падает от 5000 до 800. Одновременно уменьшается выход нерастворимого полимера. Понижение температуры реакции с  $70^\circ$  до  $10^\circ$  способствует образованию, главным образом, низкомолекулярных (до 88%) продуктов; при этом  $\bar{M}_n$  полимера уменьшается до 510.

Увеличение в катализитическом комплексе числа молей пиридина приводит к еще более значительному понижению выхода полимера (при  $70^\circ$  3,6—7,9%) и уменьшению  $\bar{M}_n$  до 600.

При полимеризации на комплексных системах при  $10—70^\circ$  во всех случаях (кроме опыта 4) нерастворимый полимер не образуется.

Применение толуола в качестве растворителя приводит к резкому увеличению выхода нерастворимого продукта; одновременно наблюдается незначительное увеличение  $\bar{M}_n$  полимера. Введение в катализитическую систему комплексов  $\text{TiCl}_3$  с пиридином значительно меняет и структуру полимеров. Так, при полимеризации ФА на катализаторе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$  образуются частично кристаллические полимеры (степень кристалличности около 40%) (рис. 1), тогда как на катализаторах  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$  образуются только аморфные продукты.

Основываясь на экспериментальных результатах зависимости выхода полимеров от соотношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  [1], а также данных о влиянии донорных добавок на процесс полимеризации, можно высказать предположение, что полимеризация ФА на катализитической системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$ , приводящая к образованию частично кристаллических полимеров, протекает по связи  $\text{Me}^+ \dots \text{C}^-$ ; при этом, по-видимому, рост полимерных цепей с одновременной ориентацией молекул мономера происходит на поверхности гетерогенного катализатора. Образующиеся в результате реакции полимеры с делокализованными  $\pi$ -электронами могут прочно удерживаться на поверхности катализатора вследствие наличия в переходном металле незаполненных внутренних уровней  $d$ -орбит, либо в результате образования донорно-акцепторного комплекса при взаимодействии металла переменной валентности ( $\text{Ti}$ ) с полиарилвиниленами.

Введение в катализитический комплекс молекулы пиридина, вероятно, в значительной степени компенсирует дефицит электронов на внешних орбитах ионов титана, что в значительной степени может увеличивать скорость процесса десорбции с поверхности катализатора. Однако увеличение скорости реакции приводит к тому, что полимер становится рентгеноаморфным, и молекулярный вес продуктов резко падает. На катализитическом комплексе, содержащем две молекулы пиридина, образуются олигомерные продукты с коэффициентом полимеризации всего лишь 3—6.

ИК-спектры полимеров (рис. 2), полученных как на гетерогенных системах, так и в присутствии растворимых катализаторов, в основном идентичны друг другу. В спектрах обнаружены только полосы, характерные для валентных ( $3065, 3040, 1600, 1495$  и  $1445 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1170, 1095, 1040, 760$  и  $695 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний монозамещенного бензольного кольца.

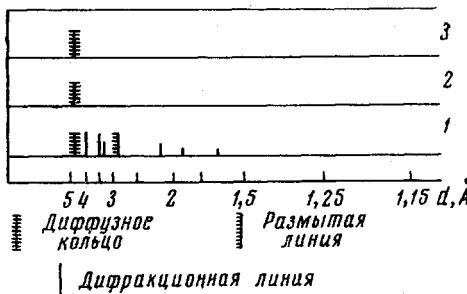


Рис. 1. Схема рентгенограмм ПФА, полученного на катализаторах:

1 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$  (растворимый в бензоле);  
2 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ; 3 — полимер, выделенный при нагревании нерастворимого продукта в кипящем бензоле (высажен метанолом)

Валентное колебание алифатической связи  $C=C$  из-за ее высокой симметрии в данных полимерах (с транс-конфигурацией заместителей) не было активно.

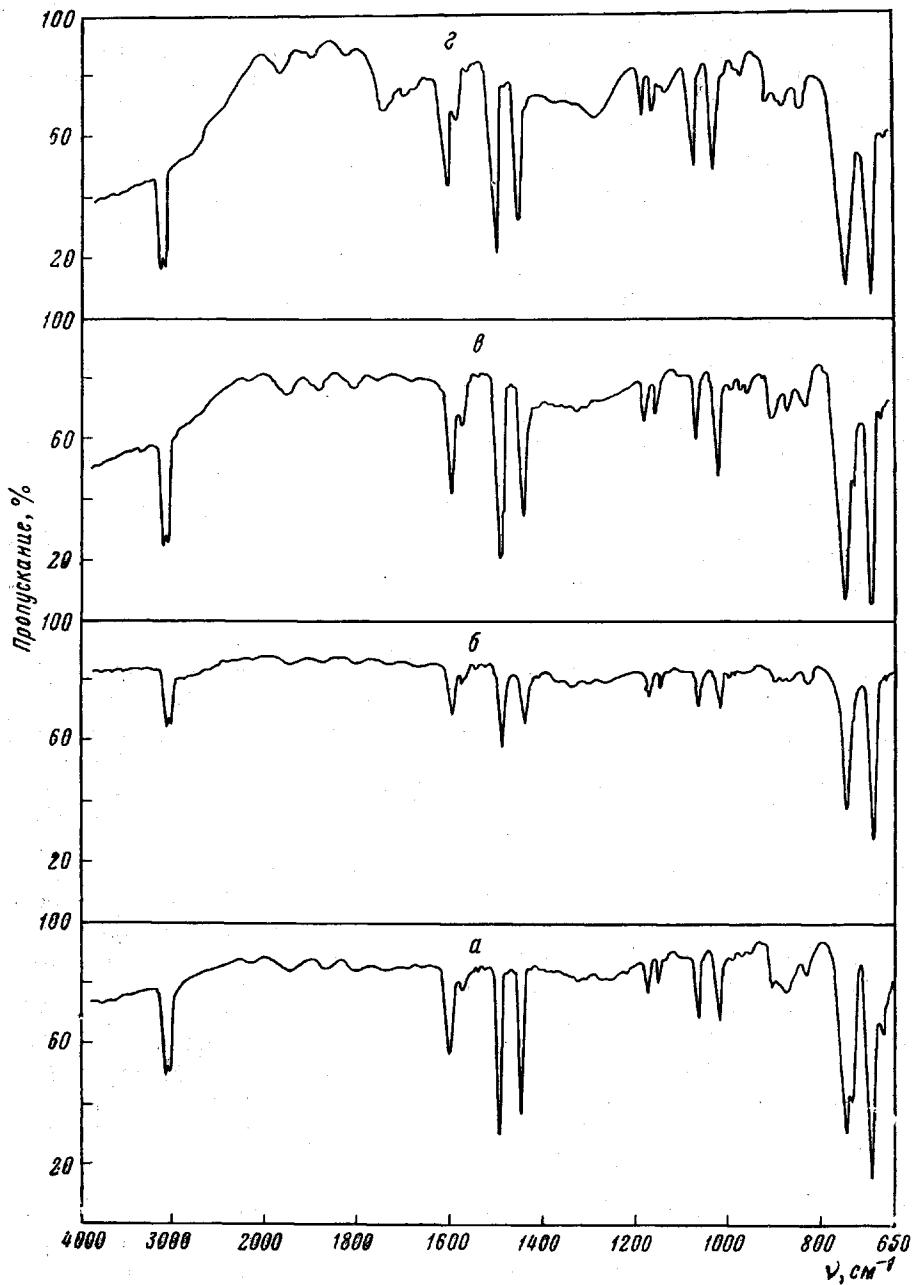


Рис. 2. ИК-спектры ПФА, полученного на катализаторах:  
*a* —  $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$ ; *b* —  $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_6H_5$ ; *c* —  $(C_2H_5)_3Al \cdot (C_6H_5)_2TiCl_2$ ;  
*d* —  $(C_2H_5)_3Al \cdot (C_6H_5)_2Ti(OCH_3)_2$

Появление полос поглощения в области колебаний связей  $C=C$  (1660 с перегибом 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) только для случая полифеноксиацетилена, по-видимому, связано с деформацией электронного облака полиеновой цепи атомом кислорода с одновременным нарушением сопряжения ароматического кольца с основной цепью микромолекулы [10].

## Экспериментальная часть

Фенилацетилен: т. кип.  $37,5^{\circ}/15 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5483$ ,  $d_4^{20} 0,9287$ . Степень чистоты мономера, определенная на хроматографе «Хром-2», 99,9%.

Пиридиновые комплексы с треххлористым титаном  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  и  $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$  получены по методике, описанной в работе [7].

Полимеризацию ФА проводили в четырехгорлом реакторе емкостью 300 мл, снабженном обогреваемой рубашкой, мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода аргона. Условия полимеризации приведены в таблице.

В реактор загружали растворитель (бензол или толуол), затем шприцем вводили необходимое количество титаноодержащего компонента (взвесь в  $\text{n}$ -гептане) и триэтилалюминия. Образовавшийся катализитический комплекс выдерживали в течение 20 мин. при температуре опыта, а затем приливали мономер. Все операции проводили в аргоне. Реакционную массу обрабатывали смесью метанола и соляной кислоты (5 : 1). Полимер высаживали метанолом и сушили в вакууме при  $40^{\circ}$ .

Низкомолекулярные продукты были выделены при выпаривании метанольно-бензольной смеси. Для получения небольших количеств ПФА полимеризацию проводили в специальных герметических закрывающихся ампулах емкостью 50 мл. Перемешивание осуществляли при помощи специального встраиваемого устройства. Порядок загрузки компонентов реакции и способ обработки и выделения полимеров аналогичен описанному выше. Молекулярные веса полимеров определяли методами криоскопии и «обратной эбулиоскопии». ИК-спектры полимеров были сняты в виде пленок на пластинах из КВГ на спектрофотометре Hitachi в области  $650-4000 \text{ см}^{-1}$ . Рентгенограммы полимеров снимали на установке УРС-55 с излучением  $\text{K}_\alpha\text{Cr}$  и ванадиевым фильтром от  $\beta$ -излучения по методу Дебая. Схема рентгенограмм изученных продуктов представлена на рис. 1.

## Выходы

1. Исследована полимеризация фенилацетилена на растворимых катализитических системах  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ . Установлено, что эти системы являются малоэффективными в процессе линейной полимеризации арилацетилена.

2. Полимеризация на гетерогенной системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$  приводит к образованию олигомеров с  $\bar{M}_n$  до 5000. На катализитической системе, содержащей комплексы  $\text{TiCl}_3$  с пиридином, наблюдается значительное уменьшение выхода полимеров с одновременным уменьшением  $\bar{M}_n$ .

3. На основании полученных данных высказано предположение о роли гетерогенной фазы в процессе получения полимеров с делокализованными  $\pi$ -электронами.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

6 XII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолекул. соед., 6, 1773, 1964.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1875.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, А. Е. Лиманов, Высокомолекул. соед., 1, 1817, 1959.
4. А. Donda, E. Cervone, M. Bianciflori, Recueil trav. chim., 81, 585, 1962.
5. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, А. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1961, 1959.
6. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.
7. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 491, 1965.
8. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
9. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Высокомолек. соед., 4, 900, 1959.
10. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 55.

## POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE WITH COMPLEX

### CATALYSTS. EFFECT OF DONOR ADDITIVES

A. A. Berlin, M. I. Cherkashin, P. P. Kisilitsa, O. N. Pirogov

#### Summary

Polymerization of phenylacetylene with soluble catalytic systems  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  has been studied. Both systems have been shown to be low effective in linear phenylacetylene polymerization. Heterogeneous system  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$  gives partially crystalline polymers of  $\bar{M}_n$  up to 5000. Introduction of  $\text{TiCl}_3$  complexes with pyridine instead of  $\text{TiCl}_3$  into catalytic system results in sharp decrease of the polymer yield and  $\bar{M}_n$ . The role of heterogeneous phase and donor additives in course of preparation of polymers with delocalized  $\pi$ -electrons has been discussed.