

УДК 541.64:542.952/954:541.128

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ*И. С. Лишанский, Л. С. Семенова*

Известно, что в некоторых реакциях алкенилциклоалканы (АЦП) (например винилциклоалкан и его производные, замещенные в цикле и у двойной связи) проявляют определенное сходство с сопряженными диенами: в реакциях присоединения может участвовать либо только винильная группа (подобно 1,2-присоединению к диенам), либо реакция протекает с раскрытием цикла и миграцией двойной связи, приводя к продукту 1,5-присоединения (подобно 1,4-присоединению к диену). Характер взаимодействия определяется как строением АЦП, так и типом реакции.

Эти особенности прослеживаются и в процессах полимеризации АЦП. Так для одного и того же АЦП структура полимерной цепи зависит от механизма полимеризации. Простейший представитель этого класса мономеров — винилциклоалкан — в присутствии каталитической системы $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ полимеризуется исключительно по типу 1,2-присоединения, т. е. с сохранением цикла в качестве бокового привеска [1]. При радикальной же полимеризации этого мономера образуется полипентенамер, т. е. присоединение происходит в положении-1,5 с раскрытием цикла и миграцией двойной связи [2]. При использовании катионных катализаторов ($\text{SnCl}_4, \text{AlBr}_3$) спектроскопические данные указывают на протекание

Таблица 1

Полимеризация дивинила на комплексных катализаторах *

Условия приготовления катализатора			Полимеризация				Число звеньев дивинила на звено I в полимере		Структура бутадиеновых звеньев			
A/Ti, моли	температура, °C	Ti(O ₂ C ₄ H ₉) ₃ Cl, моли/л	I/Ti, моли	C ₄ H ₆ /Ti, моли	температура, °C	время, часы	выход, % от суммы мономеров	по анализу на C ₂ H ₅ O-группу	по данным ИК-спектроскопии	1,2-	1,4-час	1,4-m-раснс
15	20	12	—	200	20	3	37	—	—	88	—	12
20	20	12	—	200	20	3	35	—	—	90	—	10
20	20	58	10	20	20	48	—	28	26	44	46	10
14,5	20	21	ЭА/Ti 1	80	20	120	100	—	—	45	45	10
15	0	47	10	100	17	24	4	275	—	—	—	—
15	0	76	10	1	15	96	13	85	—	42	50	8
15	-15	118	1	10	14	170	12	—	153	—	—	—
5	20	122	1	10	20	48	90	—	220	37	49	14

* Опыты 1 и 2 — катализатор $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, растворитель — гексан; опыты 3, 5-8 — катализатор $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, I, растворитель — бензол; опыт 4 — катализатор $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — этилацетат (ЭА), растворитель — гексан. Во всех случаях раствор смеси дивинила и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ вводили в раствор $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (или смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ с комплексообразующей добавкой).

обоих типов присоединения, т. е. 1,2 и 1,5 [2]. Интересно, что полимер винилциклогептана, образующийся в присутствии катализитической системы $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$, содержит помимо кристаллической фракции, построенной исключительно по типу 1,2-присоединения и являющейся изотактической, также аморфную фракцию, характеризующуюся значительным содержанием 1,5-звеньев [3].

Важно отметить, что свободно-радикальная полимеризация как винилциклогептана, так и ряда его производных (1-винил-2,2-дигром-, 1-винил-1-метил-, 1-метил-2,2-дихлор-, 1-винил-2-хлорциклогептан и изопропенилциклогептан) приводила к продуктам смешанной структуры, явившимся по существу олигомерами [4]. В случае же 1-винил-2-карбэтоксициклогептана (I) свободно-радикальный процесс приводит к высокомолекулярному продукту, образованному исключительно по типу 1,5-присоединения и обладающему структурой *транс*-поли-(4-карбэтоксиентенамира) [5]. Помимо обычных радикальных инициаторов к этому же результату приводит система $VOCl_3 - Al(изо-C_4H_9)_3$ — тетрагидрофуран, что дало основание для утверждения о радикальном механизме действия этой системы [5], позднее подтвержденному изучением кинетики полимеризации винилхлорида [6].

Цель настоящей работы — выяснение возможности полимеризации I по типу 1,2-присоединения. Для этого была выбрана система $Ti(OCH_3)_3Cl - Al(изо-C_4H_9)_3$, которая полимеризует бутадиен с образованием ~90% 1,2-структур, т. е. заведомо не по радикальному механизму (табл. 1, опыты 1 и 2). Достаточная эффективность этой системы в полимеризации метилакрилата и метилметакрилата указывает на отсутствие инактивации катализатора возможными побочными реакциями компонентов катализатора с карбалкоксигруппой (табл. 2).

Таблица 2

Полимеризация метилакрилата (МА) и метилметакрилата (ММА) на комплексных катализаторах в растворе толуола при -78° *

Опыт, №	Мономер	Концентрация, моль/л	Соединение титана	Ti/мономер, мол. %	Al/Ti, моли	Полимеризация	
						время, часы	выход, %
1	МА	1,6	$Ti(OCH_3)_3Cl$	0,7	5,0	72	25
2		0,37		5,4	1,5	21	4
3		0,74		2,7	5,0	19	5,6
4		0,74		2,7	10,0	19	9
5		0,74		2,7	10,0	20	8,5
6		0,74		2,7	15,0	20	10,1
7	MMA	2,0	$TiCl_4$	4,0	2,0	19	0,5
8		3,0		4,0	5,0	17	7,3**
9		1,0	$Ti(OCH_3)_3Cl$	2,0	5,0	18	21,6***
10		1,0		2,0	9,5	18	22,2***

* В опыте 1 катализатор приготовлен введением раствора $Al(изо-C_4H_9)_3$ к смеси МА и $Ti(OCH_3)_3Cl$. Полимеризацию проводили при 20° в бензоле. Во всех остальных случаях катализатор приготовлен в отсутствие мономера и выдержан соответственно 10 и 30 мин. при 0° (опыты 7 и 8) или 30 мин. при 20° (опыты 2–6, 9, 10).

** $[n] \approx 0,5$ (бензол, 20°).

*** $[n] \approx 0,5$ (бензол, 20°), ~60% синдиотактики (ЯМР, по триадам, в растворе $CHCl_3$).

Как следует из данных табл. 3, нам не удалось найти условия приготовления катализатора и проведения процесса полимеризации I, обеспечивающие удовлетворительные выходы полимера. Для определения структуры последнего объединили продукты опытов 4–6. В спектре ЯМР отсутствуют сигналы в области резонанса протонов при двойной связи ($\tau \sim 4–5,5$) и имеется сложный мультиплет в области $\tau \sim 9$, отвечающий протонам трехуглеродного цикла. Полимер, полученный в опыте 12,

характеризуется аналогичным спектром. Эти данные указывают на преимущественный, если не исключительный, характер присоединения по типу 1, 2.

Отмеченная малая эффективность процесса гомополимеризации I объясняется, по-видимому, скорее прочным комплексообразованием с катализатором, чем инактивацией последнего. Действительно, в специальном опыте было найдено, что расход I при выдерживании его в смеси с эквивалентным количеством катализатора $Ti(OCH_3)_3Cl - Al(iso-C_4H_9)_3$ —

Таблица 3

Полимеризация мономера I на катализаторе $Ti(OCH_3)_3Cl - Al(iso-C_4H_9)_3$ *

Опыт, №	$Ti(OCH_3)_3Cl$, ммоль/л	Al/Ti , моли	Ti/I , мол. %	Полимеризация		
				температура, °C	время, часы	выход, %
1	47	0,4	4,0	-15	23,5	<1
2	113	1,0	4,0	-78	47	<1
3	113	1,5	5,2	-78	140	<1
4	47	5,0	4,0	-78	45	2
5	39	5,0	4,5	-78	18	4
6	47	6,6	4,0	-78	42	1
7	39	15,0	2,6	-78	48	<1
8	39	5,0	4,0	-25	26	<1
9	39	5,0	4,0	20	72	1,5
10	39	5,0	10,0	62	8	1
11	39	5,0	10,0	0	15	1
12	126	5,0	25,0	-50	48	7

* В опыте 1 катализатор получен при 0° введением в мономер сначала $Ti(OCH_3)_3Cl$, затем $Al(iso-C_4H_9)_3$. В опытах 8 и 12 катализатор приготовлен в отсутствие мономера и выдержан при 20° 1 и 3,5 мин. соответственно. В остальных опытах катализатор приготовлен в отсутствие мономера и выдержан при 20° в течение 30 мин.

молекулярным количеством $Al(iso-C_4H_9)_3$ при 20° в течение 24 час. составил ~ 20% (анализ газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего эталона).

Очевидно, что при контакте мономера с катализатором металлоорганическая компонента последнего не могла израсходоваться в заметной мере, поскольку в большинстве опытов применяли значительно более высокие соотношения Al/I (например, в опытах 4–6 $Al/I > 20$).

Предположение о комплексообразующей способности I подтверждается данными о микроструктуре цепи полибутадиена, полученного на рассматриваемом катализаторе в присутствии добавок I. Сопоставление опытов 2–4 (табл. 1) указывает на одинаковое влияние добавки I или такого комплексообразователя, как этилацетат, на микроструктуру полибутадиена. Следует отметить, что незначительное количество I сополимеризуется с бутадиеном, причем получается продукт низкого молекулярного веса (в опыте 3 $M_n = 3100$ по данным газовой осмосметрии).

В связи с приведенными выше результатами нами была предпринята попытка полимеризации на той же катализитической системе двух других АЦП, для которых нельзя было ожидать эффекта комплексообразования за счет функциональной группы. Такими соединениями явились 1-винил-2-(трифенилметокси)циклоопропан (II) и 1-винил-2-фенилциклоопропан (III). Кислородный атом в соединении II экранирован объемистой группой, что исключает нежелательный эффект комплексообразования с катализаторами Циглера — Натта [7].

Оказалось, что хотя II входит в цепь исключительно по типу 1,2-присоединения (данные ЯМР-спектра), его полимеризационная активность также крайне мала, что приходится отнести за счет невысокой электронной плотности на двойной связи (табл. 4, опыты 1–3).

В то же время III, обладая значительно большей полимеризационной активностью (за счет передачи электронодонорного эффекта по цепи сопряжения трехчленный цикл — двойная связь), образует полимер, в котором по данным ЯМР-спектра содержится лишь ~ 60% звеньев, построенных по типу 1,2-присоединения (табл. 4, опыт 4). То, что в данном слу-

Таблица 4

Полимеризация мономеров II и III на системе
 $Ti(OCH_3)_3Cl - Al(iso-C_4H_9)_3$

Опыт, №	Мономер	Концентрация, моль/л	$Ti(OCH_3)_3Cl$, моль/л	Al/Ti , моль	Полимеризация			Выход, %
					температура, °С	время, часы		
1	II	0,6	30	15	20	120	1	
2		0,7	35	15	-10	48	3	
3		0,9	45	5	20	48	<1	
4	III	1,0	50	5	20	120	35	

чае 1,5-присоединение является почти столь же вероятным, как и 1,2-присоединение, по-видимому, объяснимо с тех же позиций «аномального алкилирования», предложенных в работе [3] для случая полимеризации винилциклогептана на катализаторе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$. В случае III наличие фенильного заместителя облегчает разрыв C—C-связи трехчленного цикла в результате атаки полимерной цепью в момент разрыва связи последней с атомом титана.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров I, III описан в работах [8] и [9] соответственно. Мономер II синтезирован взаимодействием 1-винил-2-оксиметициклогептана с $(C_6H_5)_3CCl$ в растворе пиридина при 20°; выход 50%. II — вязкая бесцветная жидкость, гидролизующаяся при хранении на воздухе, n_D^{20} 1,5979. Найдено, %: С 88,02; 87,87; Н 7,44; 7,42. Вычислено для $C_{25}H_{24}O$, %: С 88,23, Н 7,06. ИК-спектр (спектрофотометр DS-301, раствор в CCl_4), см⁻¹: 1645, 900 и 990 ($CH_2=CH$), 1500, 1600 и 3030 (C_6H_5), 1150, 1175 и 1215 (C—O—C эфирный). ЯМР-спектр (раствор в CCl_4), τ, м.д.: циклогептан — 9,4 и 8,95, CH_2-O — 7,02; $CH_2=CH$ — 4,97; C_6H_5 — 2,78—2,94.

Опыты по полимеризации проводили в двухкамерных ампулах, условия приведены в табл. 1—4. Все мономеры, кроме II, сушили, отгоняя в вакууме последовательно от CaH_2 и $Al(iso-C_4H_9)_3$. Полимеризацию обрывали метанолом, полимер отмывали метанолом, содержащим ~ 5% HCl, переосаждали из бензола и сушили в вакууме.

Структуру бутадиеновых звеньев в сополимере определяли в растворах CS_2 (спектрофотометр UR-20) с использованием коэффициентов экстинкции K , моль⁻¹ л·см⁻¹, определенных по эталонным соединениям: для *цис*-1,4 при 740 см⁻¹ $K = 50$; для 1,2- при 909 см⁻¹ $K = 150$; для *транс*-1,4 при 967 см⁻¹ $K = 137$. Содержание звеньев I в сополимере определяли анализом на этоксигруппу, а также по ИК-спектрам в растворах CCl_4 и C_6H_6 (спектрофотометр DS-301) по интегральной интенсивности поглощения C=O в области 1730 см⁻¹. ЯМР-спектры сняты на спектрометре INM-3 при 40 МГц (20°, внутренний эталон — гексаметилдисилоксан).

Выводы

1. 1-Винил-2-карбетоксициклогептан и 1-винил-2-(трифенилметокси)-циклогептан полимеризуется на каталитической системе $Ti(OCH_3)_3Cl - Al(iso-C_4H_9)_3$ по типу 1,2-присоединения, однако с очень низкими выходами.

2. При полимеризации бутадиена-1,3 на данном катализаторе добавка 1-винил-2-карбетоксициклогептана приводит к такому же изменению микроструктуры бутадиеновых звеньев, как и добавка этилацетата (повышение *цис*-1,4 за счет снижения содержания 1,2-звеньев).

3. 1-Винил-2-фенилциклоопан на этой же катализитической системе образует с удовлетворительным выходом полимер, содержащий паряду с 1,2-звеньями также изомеризованные 1,5-звенья.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, A. E. Borchert, A. Katchman, J. Polymer Sci., **44**, 491, 1960; A. E. Borchert, C. G. Overberger, J. Polymer Sci., **44**, 483, 1960; G. Natta, D. Sianesi, D. Morego, I. W. Bassi, G. Caporiccio, Atti Acad. naz. Lincei, Rend. Cl. sci fis. mat et natur., **28**, 551, 1960.
2. T. Takahashi, I. Yamashita, J. Polymer Sci., **B3**, 251, 1965.
3. C. G. Overberger, G. Halek, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 359, 1970.
4. T. Takahashi, T. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **68**, 869, 1965; Preprints Sci. Papers. International Symposium of Macromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966, II-5.
5. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., **7**, 966, 1965; И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. И. Жеребецкая, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., **A9**, 1895, 1967.
6. В. В. Мазурек, Г. Т. Нестерчук, А. В. Меркурьева, Высокомолек. соед., **A11**, 611, 1969.
7. U. Gianini, G. Brückner, E. Pellino, A. Cassata, J. Polymer Sci., **B5**, 527, 1967.
8. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, И. А. Дьяконов, Т. Г. Алиева, Ж. органич. химии, **1**, 1189, 1965.
9. И. С. Лишанский, А. Б. Звягина, Ж. органич. химии, **4**, 184, 1968.

ON THE POLYMERIZATION OF SOME VINYL CYCLOPROPANE DERIVATIVES WITH A COMPLEX CATALYST

I. S. Lishanskii, L. S. Semenova

Summary

The possibility of polymerization of 1-vinyl-2-carboethoxycyclopropane (I), 1-vinyl-2-(triphenylmethoxy)cyclopropane (II) and 1-vinyl-2-phenylcyclopropane (III) with the catalytic system $Ti(O\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl} - Al(iso-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ has been examined. I and II polymerize with formation of 1,2-units, but with small yields, whereas III with the same catalytic system forms with a satisfactory yield a polymer containing along with the 1,2-units, the 1,5-units resulting from the isomerization process involving ring scission and the double bond migration. Addition of I during polymerization of butadiene-1,3 with the same catalyst leads to a change in the microstructure of butadiene units (increase of *cis*-1,4 units at the expense of decrease of 1,2-units content), similar to that observed in the case of ethyl acetate addition.
