

**СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ РЕАКЦИЕЙ
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ИЗО-С₄Н₉)₃Al — TiCl₄**

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордин

В литературе имеются сведения о получении 1,3,5-трифенилбензола тримеризацией фенилацетилена в присутствии триалкилалюминия и TiCl₄ в качестве катализаторов [1, 2].

Таблица 1
Влияние соотношения диэтилбензола и фенилацетилена на свойства полифениленов

Мольное соотношение ДЭБ : ФА	$\eta_{\text{отн}}$	Молекулярный вес *	Т. размягч. **, °C	Растворимость в бензоле и хлороформе ***
1 : 0	—	—	340—440	н. р
1 : 1	—	—	310—360	н. р
1 : 1,25	—	—	—	н. р
1 : 1,5	0,10	1500	160—180	р
1 : 2	—	—	125—155	р
1 : 3	0,04	1000	100—125	р
1 : 4	0,03	700	80—100	р

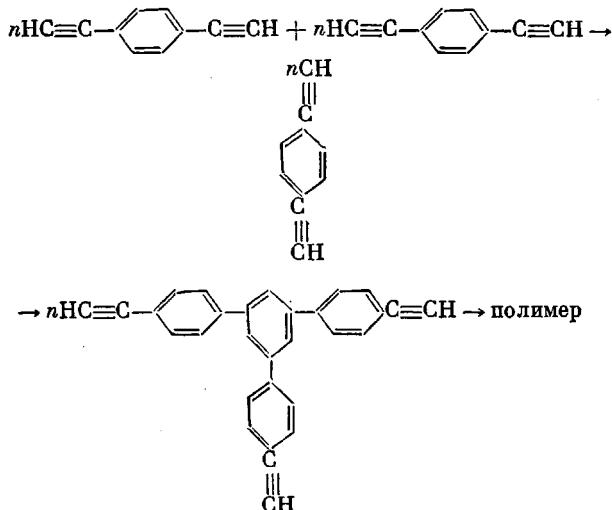
* Определен абсорбционно-спектрально в бензоле.

** По термомеханическим кривым.

*** н. р — нерастворим, р — растворим.

Литературные данные и наши опыты по тримеризации фенилацетилена (ФА) в присутствии (изо-С₄Н₉)₃Al и TiCl₄ показали, что образование 1,3,5-трифенилбензола происходит с выходами, близкими к количественным.

В этой связи нам казалось интересным в аналогичных условиях опыта использовать в качестве мономера диэтилбензол (ДЭБ), ожидая образования полифенилена сетчатого строения



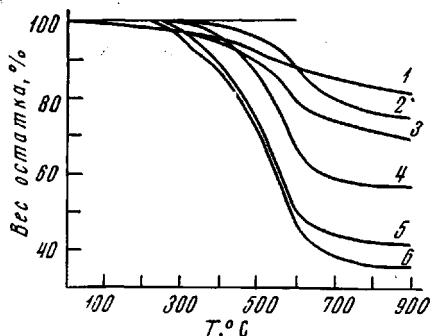
Применение $(изо-C_4H_9)_3Al$ и $TiCl_4$ представляло определенный интерес ввиду их большой доступности по сравнению с ранее применяемыми для этой цели комплексами из соединений кобальта [3, 4].

Кроме того, в случае тримеризации ФА в присутствии комплексов кобальта образуется смесь 1,2,4- и 1,3,5-трифенилбензолов. В результате этого при полициклотримеризации ДЭБ под влиянием таких комплексов рост цепи также происходит за счет образования 1,2,4- и 1,3,5-замещенных бензольных ядер. Однако при применении $(изо-C_4H_9)_3Al$ и $TiCl_4$ в качестве катализатора полициклотримеризации ДЭБ можно ожидать протекания реакции роста цепи за счет образования только 1,3,5-замещенных бензольных ядер, т. е. можно было ожидать образования более регулярных полифениленов.

При проведении полициклотримеризации ДЭБ в присутствии $(изо-C_4H_9)_3Al$ и $TiCl_4$ нами с высоким выходом был получен нерастворимый аморфный полимер желтого цвета, обладающий высокой термостойкостью.

На ИК-спектре этого полимера имеются характерные для трифенилбензола полосы поглощения ($\nu = 3068, 3038, 1598, 1475, 880 \text{ см}^{-1}$) и отличная от него полоса поглощения, характерная для этинильных групп ($\nu = 3290 \text{ см}^{-1}$), сохранившаяся, по-видимому, за счет незавершенности процесса трехмерной полициклотримеризации.

С целью получения растворимых полифениленов мы провели серию опытов, в которых осуществляли совместную полициклотримеризацию ДЭБ с различными количествами ФА. Реакцию проводили в растворе в гептане при комнатной температуре в течение 30 мин., используя $5,36 \cdot 10^{-2}$ моль/л $(изо-C_4H_9)_3Al$ и $1,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л $TiCl_4$ в качестве катализатора. Мономеры вводили в виде раствора в толуоле. Результаты этих опытов представлены в табл. 1.



Динамический термогравиметрический анализ полифениленов, полученных при мольных соотношениях ДЭБ : ФА = 1 : 0 (1); 1 : 1 (2); 1 : 1,5 (3); 1 : 2 (4); 1 : 3 (5); 1 : 4 (6)

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора на выход полимеров и содержание в них растворимой фракции после отверждения

Мольное соотношение ДЭБ : ФА	Концентрация компонентов катализатора с $\cdot 10^2$ моль/л		Выход, %	Растворимых после отверждения, %
	$(изо-C_4H_9)_3Al$	$TiCl_4$		
1 : 1,5	4,01	1,38	40	22,0
1 : 1,5	2,17	0,75	24,5	16,9
1 : 1,5	1,13	0,39	20	—
1 : 1,0	2,19	0,75	40	15,5
1 : 2,0	2,15	0,75	42	21,0

Как видно из табл. 1, по мере уменьшения количества ФА возрастает относительная вязкость, молекулярный вес и температура размягчения полимера. При соотношении ДЭБ : ФА = 1 : 1,5 полимеры полностью растворимы в бензоле, толуоле и других растворителях. Дальнейшее уменьшение количества ФА приводило к образованию нерастворимых продуктов.

На рисунке представлены термогравиметрические кривые образцов полифенилов, снятые в атмосфере аргона при скорости подъема температуры 5 град/мин. Как видно, по мере уменьшения количества ФА термостойкость образующихся полимеров возрастает. Это обусловлено, по-видимому, тем, что по мере уменьшения количества ФА в образующемся сополимере уменьшается количество монозамещенных фенильных групп, как наименее прочных по сравнению с ди- и тризамещенными ароматическими фрагментами в цепи полимера.

В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) протоны фенильных ядер проявляются сложным, плохо разрешенным мультиплетом в области 6,9–7,8 м.д. (в качестве внутреннего эталона использован гексаметилдисилоксан ($\delta = 0,05$ м.д.)). Этинильные протоны наблюдаются уширенной синглетной линией при $\delta = 2,9$ м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов ароматических и этинильных протонов на два порядка выше, чем в ДЭБ и ФА (200 : 1 против 4 : 2 у ДЭБ и 5 : 1 у ФА). В области $\delta = 2,9$ –6,9 м.д. не наблюдается сигналов, свойственных протонам стирола или его замещенных.

Данные моделирования, ИК- и ПМР-спектроскопии указывают на то, что образование полимера происходит по реакции полициклотримеризации [3, 4], а образовавшиеся полимеры являются полифениленами.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при совместной полициклотримеризации, в отличие от обычной совместной линейной полимеризации, большое влияние на строение и молекулярный вес образующихся сополимеров оказывает соотношение компонентов, которое в конечном счете определяется реакционной способностью исходных мономеров.

Нами также было проведено исследование влияния концентрации компонентов катализатора на реакцию полициклотримеризации. Реакцию проводили при условиях, аналогичных опытам табл. 1. Компоненты катализатора вводили в виде 10%-ных растворов в гептане. Отверждение полимеров проводили при 230° и давлении 5–7 кГ/см² в течение 2 час. Содержание растворимых продуктов определяли экстракцией полимера (0,3 г) кипящим толуолом (300 мл) в течение 3 час. (табл. 2).

Как видно из табл. 2, с ростом концентрации катализатора возрастает выход полифенилена. При концентрации в 2,5 раза меньшей, чем в опытах табл. 1, был получен растворимый полифенилен при соотношении ДЭБ : ФА = 1 : 1.

Выводы

Полифенилены получены реакцией полициклотримеризации диэтинилбензола и реакцией совместной полициклотримеризации фенилацетиlena с диэтинилбензолом в присутствии каталитической системы (*изо*-С₄Н₉)₂Al—TiCl₄.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, **32**, 653, 1962.
2. A. D. Furlani, E. Cervone, M. A. Biancifiori, Recueil Trav. Chim., **81**, 585, 1962 (цит. по Chem. Abstrs, **58**, 5542h, 1963).
3. В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, **201**, 242, 1971.
4. В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, И. С. Коломников, Высокомолек. соед., **B13**, 873, 1971.